

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS  
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

---

Instituto de Investigaciones Químicas  
Departamento de Química Inorgánica



## **Tesis Doctoral**

# **Nuevas estrategias en el diseño y la síntesis de catalizadores para la polimerización del etileno y su copolimerización con monómeros polares**

**Mikaël Brasse**

Sevilla, 2008



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS  
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

---

Instituto de Investigaciones Químicas  
Departamento de Química Inorgánica

**Nuevas estrategias en el diseño y la síntesis  
de catalizadores para la polimerización del  
etileno y su copolimerización con  
monómeros polares**

Trabajo presentado para aspirar  
al Título de Doctor en Química  
Sevilla, 2008

Fdo: Mikaël Brasse

Los Directores:

Fdo: Dr. Juan Cámpora Pérez

Fdo: Dra. Pilar Palma Ramírez





*A mes Parents,*



Estimado lector, en esta memoria se resumen los resultados científicos más destacados de mi tesis doctoral, pero para la realización de este trabajo hicieron falta mucho más cosas de las que se presentan en esas 300 páginas. Fueron necesarios 5 años de vicisitudes, 630 experimentos, 256 polimerizaciones, 1200 experimentos de RMN, 691 referencias bibliográficas, 30 bolíes, lápices y otros rotuladores (de los cuales más de los  $\frac{3}{4}$  desaparecieron robados), 2 portátiles, 5 semanas santas y ferias, y varios litros de cerveza... Sin embargo, todo esto no hubiese sido posible sin el apoyo de muchas personas que quiero agradecer aquí.

Merci à:

Los jefes Juan y Pilar por haberme recibido, apoyado y ayudado así que por transmitirme su pasión por la química.

El Profesor Ernesto Carmona, con quien me puse primero en contacto, allá en el 2003, y que me permitió venir a Sevilla y que sin duda es “Un Grand Monsieur”.

Todo el personal y los compañeros del IIQ en general por su colaboración y apoyo para la realización de este trabajo.

Una mención especial a todos mis compañeros del laboratorio 3/4, Marcos (¡que hubiese hecho sin ti!), Carmen Pérez, Laura, Inma, Emma, Antonio, María Ángeles, Carmen Oyola, Luís Miguel y Ilona.

Otra mención especial a mis amigos del lab. de carbohidratos sin los cuales una buena parte de la síntesis orgánica desarrollada en esta tesis no sería la misma y por todas las cosas que hemos compartido dentro y fuera del laboratorio o simplemente en la cafetería: José Juan, David, Pedro Miguel, Caroline, Julie, Rafa, Javi R., Pedro N., Jesús A., Irene, María del Mar, Franck, José Luis, Juan Carlos, y los demás.

Otro agradecimiento especial a Ana Petronilho por su amistad y por compartir conmigo el estatus de guiri-adoptado en el IIQ.

Por último quiero agradecer especialmente a Olga, que me ha apoyado en todo momento y siempre ha estado a mi lado incluso cuando la distancia nos separaba. Gracias del fondo del corazón.

Finalmente, porque sin ellos las cosas serían más fáciles, quiero aquí no agradecer a unos: A los que no hacen su trabajo, al factor de corrección 5/4, al servicio de homologación de títulos por marearme durante 4 años, a la Ley de Murphy, a la lentitud de la administración y al módulo de tablas de Microsoft Word.



*Nous sommes des chimistes, c'est-à-dire des chasseurs, « les deux espérance de la vie adulte » dont parlait Pavese sont les nôtres : le succès et l'échec, tuer la baleine blanche ou fracasser le bateau ; nous ne devons pas nous rendre à la matière incompréhensible, nous ne devons pas rester assis. Nous sommes ici pour cela, pour nous tromper et nous corriger, pour encaisser des coups et les rendre. Il ne faut jamais se sentir désarmés : la nature est immense et complexe, mais elle n'est pas imperméable à l'intelligence ; il faut tourner autour d'elle, la piquer, la sonder, chercher le passage ou s'en frayer un. Mes entretiens hebdomadaires avec le lieutenant avaient l'air de plans de guerre.*

*Primo Levi, Le système périodique.*

*Somos químicos, es decir cazadores, « las dos esperanzas de la vida » de las cuales Pavese hablaba son nuestras : el éxito y el fracaso, matar la ballena blanca o romper el barco; no tenemos que rendirnos a la materia incomprensible, no tenemos que quedarnos sentados. Estamos aquí para eso, para equivocarnos y corregirnos, para recibir golpes y devolverlos. No hay que sentirse desarmados: la naturaleza es inmensa y compleja, pero no es impermeable a la inteligencia; hay que rondarla, picarla, sondearla, buscar un camino o hacerse uno. Mis charlas semanales con el teniente parecían planes de guerra.*

*Primo Levi, El sistema periódico.*



*Le réel n'est jamais ce que nous pourrions croire, il est toujours ce que nous aurions dû penser.*

*Gaston Bachelard, La formation de l'esprit scientifique.*

*Lo real nunca es lo que podríamos creer, es siempre lo que habríamos debido pensar.*

*Gaston Bachelard, La formación de la mente científica.*





# ÍNDICE

<b>Introducción general.....</b>	<b>7</b>
<b>Capítulo I Copolimerización de olefinas apolares y polares: Antecedentes, problemática, y últimos avances en el campo .....</b>	<b>9</b>
<b>I. Introducción .....</b>	<b>11</b>
<b>II. Evolución tecnológica de la polimerización de olefinas. ....</b>	<b>15</b>
<b>III. Polimerización y copolimerización de monómeros polares.....</b>	<b>30</b>
1. Procesos catalíticos que no implican procesos de tipo Ziegler-Natta.....	31
1.1. Polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP). ....	31
1.2. Polimerización por metátesis. ....	31
1.3. Homopolimerización de metacrilato de metilo con complejos de enolato .....	32
2. Copolimerización alternante de olefinas y monóxido de carbono. ....	33
3. Copolimerización de olefinas y vinilos polares .....	34
<b>IV. Dificultades que se encuentran en la copolimerización de etileno con olefinas polares, y estrategias encaminadas a su resolución.....</b>	<b>43</b>
1. Envenenamiento del centro activo por el grupo polar.....	44
2. La inserción del comonómero origina especies poco reactivas .....	49
3. La inserción de alguno de los comonómeros es difícil o no tiene lugar.....	51
4. Desactivación del catalizador.....	52
5. Competencia de procesos de polimerización radicalarios .....	53
<b>V. Conclusión .....</b>	<b>54</b>
<b>VI. Bibliografía .....</b>	<b>56</b>

## Capítulo II Ligandos PymNox y sus complejos de níquel y paladio para la polimerización de etileno y su copolimerización con monómeros polares ..... 63

<b>I. Introducción .....</b>	<b>65</b>
1. Estructura y propiedades de los N-óxidos heterocíclicos. ....	70
1.1. Estructura y Enlace.....	70
1.2. Espectroscopia .....	72
2. Química de los N-óxidos heterocíclicos. ....	73
2.1. Síntesis.....	73
2.2. Propiedades químicas. ....	75
3. Química de la coordinación de los N-óxidos. ....	79
3.1. Estructura y enlace.....	79
3.2. Ligandos N-óxido polidentados, sus complejos y aplicaciones. ....	84
<b>II. Resultados y discusión .....</b>	<b>88</b>
<b>A. Catalizadores.....</b>	<b>88</b>
1. Los ligandos PymNox. Síntesis y características. ....	88
1.1. Síntesis de los ligandos <b>a</b> y <b>b</b> .....	89
1.2. Síntesis de los ligandos <b>c</b> y <b>d</b> que presentan sustituyentes atractores y donadores de electrones en el anillo de piridina.....	90
1.3. Síntesis de los ligandos <b>e</b> y <b>f</b> con un sustituyente en orto .....	91
1.4. Síntesis de ligandos análogos iminopiridina <b>g</b> y salicilaldiminato <b>h</b> . ....	93
1.5. Caracterización de los ligandos PymNox.....	94
2. Complejos inorgánicos de níquel y paladio.....	98
2.1. Complejos halogenados: Síntesis y caracterización .....	98
2.2. Síntesis de complejos acetilacetato de Ni y Pd que contienen ligandos PymNox u otros relacionados. ....	104
3. Complejos organometálicos de Ni y Pd estabilizados por ligandos PymNox. ....	107
3.1. Complejos alílicos de los ligandos PymNox y relacionados. ....	108
3.2. Derivados alquílicos del ligando PymNox <b>f</b> .....	122
<b>B. Catálisis.....</b>	<b>127</b>
1. Reacciones de polimerización del etileno y de copolimerización de etileno y acrilato de metilo con los precursores halogenados.....	127
1.1. Homopolimerización del etileno catalizada por los halocomplejos PymNox.....	127
1.2. Copolimerización de etileno y acrilato de metilo.....	135
2. Polimerización de etileno con el derivado PymNox de acetilacetato <b>3f</b> ....	139
3. Polimerización de etileno con catalizadores estructuralmente relacionados con los PymNox ( <b>1g</b> , <b>3g</b> y <b>3h</b> ).....	147

4. Polimerización de etileno usando complejos organometálicos como catalizadores de un solo componente.....	152
<b>III. Conclusiones .....</b>	<b>154</b>
<b>IV. Parte experimental .....</b>	<b>157</b>
1. Consideraciones generales.....	157
2. Ligandos PymNox .....	158
3. Síntesis del ligando <b>g</b> 2-( <i>N</i> -2,6-Diisopropilfenil)formaldimino)-6-fenil-Piridina.....	169
4. Preparación de los halocomplejos de níquel <b>1a-1f</b> .....	175
5. Síntesis del complejo <b>2f</b> .....	177
6. Síntesis del complejo <b>1g</b> .....	178
7. Complejos de acetilacetato de níquel y de paladio.....	179
8. Alilos de Níquel y de Paladio .....	185
8.1. Alilos de níquel.....	186
8.2. alilos de paladio .....	198
9. Complejos alquílicos de níquel y paladio .....	204
10. Protocolo de las reacciones de polimerización.....	210
10.1. Procedimiento general para las reacciones de polimerización en reactor de vidrio.....	210
10.2. Procedimiento específico a las copolimerizaciones con monomero polar.....	211
10.3. Procedimiento para las polimerizaciones en reactor de alta presión .....	212
<b>V. Bibliografía .....</b>	<b>213</b>

### **Capítulo III Diseño integrado del sistema catalizador – cocatalizador como alternativa a los métodos de activación clásicos.....219**

<b>I. Introducción .....</b>	<b>221</b>
1. Papel del cocatalizador .....	221
2. El MAO: Características, ventajas e inconvenientes.....	222
3. Catalizadores de polimerización libres de MAO.....	223
4. Empleo de cocatalizadores en las reacciones de copolimerización de olefinas polares y apolares.....	226
5. Planteamiento y objetivos .....	227
<b>II. Resultados y discusión .....</b>	<b>229</b>

<b>A. Catalizadores</b>	<b>229</b>
1. Complejos de Ni y Pd diolato con ligandos $\alpha$ -diimina	229
1.1. Síntesis	229
1.2. Síntesis alternativa	230
1.3. Espectroscopia de los complejos $\alpha$ -diimina diolatos de níquel y paladio	232
1.4. Estructuras cristalinas	237
2. Complejos organoalumínicos con ligandos diolato	242
2.1. Catecolatos de alquilaluminio	243
2.2. Perfluoropinacolato de Aluminio	250
<b>B. Catálisis</b>	<b>256</b>
1. Polimerización de etileno	256
1.1. Catalizadores de polimerización de etileno basados en la transferencia de tetraclorocatecolato	256
1.2. Polimerización con sistemas que presentan diferentes ligandos diolato	261
2. Copolimerización de etileno y acrilato de metilo	266
3. Identificación de las especies catalíticamente activas	269
<b>III. Conclusiones</b>	<b>278</b>
<b>IV. Parte experimental</b>	<b>279</b>
1. Reactivos y técnicas empleados	279
2. Catecolatos de níquel con ligandos lutidina	279
3. Catecolatos de paladio con ligandos lutidina	281
4. Catecolatos de paladio ciclooctadieno	283
5. Catecolatos de níquel $\alpha$ -diimina	285
6. Catecolatos de paladio $\alpha$ -diimina	291
7. Complejos alquil-alcoxo de aluminio	294
7.1. Método general de síntesis de los complejos de alquil aluminio catecolato	292
7.2. Preparación de los perfluoropinacolato de metilaluminio	295
7.3. Síntesis de aductos de alquil diolato de aluminio	298
8. Caracterización de las especies catalíticamente activas	301
9. Protocolo de las reacciones de polimerización	303
<b>V. Bibliografía</b>	<b>304</b>

# ABREVIATURAS

°	grados	m	multiplete
Å	ångstrom, $10^{-10}$ m	[M] <sup>+</sup>	catión molecular
Ar	arilo	Me	metilo
BAr' <sub>4</sub>	anión [3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ]B <sup>-</sup>	MAO	metilaluminoxano
CG MS	Cromatografía de gases-Espectrometría de masas	MMAO	metilaluminoxano modificado
COD	1,5-ciclooctadieno	Mn	peso molecular promedio sobre el número de moles
δ	desplazamiento químico (en partes por millón)	Mw	peso molecular promedio sobre el peso
d	doblete	Mw/Mn	distribución de masas moleculares del polímero o polidispersidad
dd	doblete de dobletes	m/z	relación masa carga
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad	NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
DME	dimetoxietano	ORTEP	Oak Ridge Termal Ellipsoid Program
DMSO	dimetilsulfóxido	p°	presión
h	heptete	Ph	fenilo
η	indicador del número de átomos implicados en un enlace	ppm	partes por millón
HETCOR	<sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C Correlación Heteronuclear	py	piridina
ESI	Ionización por Electrospray	R	alquilo
iPr	isopropilo	RMN	Resonancia Magnética Nuclear
I.R.	Infrarrojo	s	singlete
<sup>n</sup> J <sub>AB</sub>	constante de acoplamiento entre los núcleos A y B separados por n enlaces (en Hz)	t	triplete
ν	frecuencia de tensión de enlace (en cm <sup>-1</sup> )	T°	temperatura
L	ligando neutro, donador formal de 2 electrones	tBu	<i>tert</i> butilo
		THF	tetrahidrofurano
		TIBA	triisobutilaluminio



# INTRODUCCIÓN GENERAL

La introducción a principios de los años 80 de los catalizadores de metales de transición bien definidos para la polimerización de olefinas permitía controlar y mejorar de manera muy significativa la calidad y las propiedades del polietileno o el polipropileno. Frente a la demanda en polímeros con propiedades cada vez más específicas, y teniendo en cuenta que una sola clase de catalizadores no es capaz de controlar todos los parámetros relevantes de la polimerización de una gran variedad de productos poliolefinicos, en los últimos años ha tenido lugar una intensa labor investigadora en los laboratorios tanto académicos, como industriales para desarrollar sistemas catalíticos de nueva generación.<sup>[1]</sup> El interés generado por ese desarrollo en ambos “mundos” se ve perfectamente reflejado en la estrecha colaboración mantenida desde hace más de 10 años entre el laboratorio de Química Organometálica y Catálisis Homogénea del Instituto de Investigaciones Químicas y la empresa REPSOL YPF.

En el marco de ésta colaboración y línea de investigación se inscriben los trabajos de investigación resumidos en la presente tesis doctoral, *“Nuevas estrategias en el diseño y la síntesis de catalizadores para la polimerización del etileno y su copolimerización con monómeros polares”*. Como su título indica, en ésta tesis intentamos abrir nuevos caminos hacia catalizadores capaces de producir de manera eficiente copolímeros de  $\alpha$ -olefinas con funciones polares incorporadas. Esos materiales son, como lo veremos, de la mayor importancia comercial<sup>[2]</sup> pero hasta ahora no se pueden producir<sup>[3]</sup> por catálisis como las poliolefinas apolares clásicas, lo que implica un menor control de la calidad del producto. El

interés de las compañías por los copolímeros polares es muy grande pero en el marco de nuestra colaboración con REPSOL se enfocaba más a la producción de polietilenos específicos con catalizadores nuevos, o en cocatalizadores de aluminio. Por lo tanto, sin apartarnos de nuestro propósito, hemos dedicado una gran parte de nuestra atención a la aplicación de los sistemas catalíticos en la homopolimerización del etileno.

Para obtener nuevos catalizadores más versátiles utilizamos en paralelo dos estrategias: el desarrollo de nuevos ligandos y el diseño conjunto de precatalizadores y cocatalizadores. La presente memoria se articula alrededor de éstos dos ejes de investigación y presenta la siguiente estructura:

El primer capítulo, consiste en una revisión bibliográfica, se describirá el problema de la copolimerización de olefinas polares y apolares por catálisis homogénea. Se intentará explicar las dificultades y las posibles soluciones para el desarrollo de tales catalizadores y se expondrán los últimos avances en este campo.

En el segundo capítulo se abordará el desarrollo de nuevos catalizadores de polimerización de níquel y paladio basados en nuevos ligandos. Se estudiará y discutirá la síntesis de los ligandos imino piridina *N*-óxido (*PymNox*) así como la de los correspondientes complejos de níquel y paladio y su comportamiento como catalizadores de la polimerización de etileno y su copolimerización con monómeros polares.

En el tercer capítulo se presentará el desarrollo de un sistema catalítico en el cual el precatalizador y el cocatalizador han sido diseñados conjuntamente como alternativa a los métodos de activación clásicos de los catalizadores dual que se basan en el empleo del MAO u otros alumoxanos. Se estudiará y discutirá la síntesis de los precatalizadores  $\alpha$ -diiminas M diolato (M = Ni, Pd) y de los cocatalizadores alquildiolato de aluminio, su reactividad y su comportamiento catalítico en la polimerización de etileno y copolimerización de etileno con monómeros polares.

## Bibliografía

- [1] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 428; G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzinger, *Ziegler Catalysts (Recent Scientific Innovations and Technological Improvements)*, Springer-Verlag, **1995**; V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 283 ; S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1169.
- [2] H. F. Mark, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 12, 3 ed., John Wiley & Sons, **2004**.
- [3] L. S. Boffa, B. M. Novak, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1479



# CAPÍTULO I

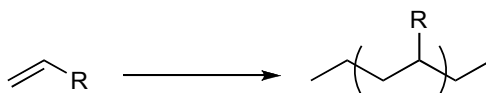
---

Copolimerización de olefinas apolares y polares: Antecedentes, problemática y últimos avances en el campo.



## I. Introducción

Resultaría muy difícil comprender las características del mundo actual sin considerar la extraordinaria importancia que tienen los productos de la industria petroquímica para el sostenimiento de la sociedad moderna. Aunque sólo nos refiriésemos al petróleo como una fuente de energía abundante y barata, habría que admitir que la disponibilidad de ésta ha supuesto grandes cambios para la humanidad. Por su trascendencia estos cambios resultan sólo comparables a la gran revolución que supuso el desarrollo de la agricultura en Oriente Medio hace cinco mil años. Resulta por tanto un hecho muy notable que los primeros usos del petróleo destilado apenas se remonten a un siglo y medio de antigüedad.<sup>[1]</sup> Durante este período, el acceso a los recursos fósiles contenidos en dicha sustancia ha permitido consumir más energía que la empleada en todos los tiempos pasados, con la consecuente mejora de la calidad de vida. Sin embargo, además de facilitar la producción de grandes cantidades de energía, la industria petroquímica proporciona otros numerosos productos de gran importancia económica. Entre éstos, destacan especialmente los polímeros sintéticos, y muy en especial, las poliolefinas. Estos materiales provienen de la polimerización de moléculas sencillas, como el etileno, el propileno o el butadieno, que se obtienen directamente del petróleo mediante el proceso conocido como craqueo o *cracking*, y constituyen por tanto materias primas abundantes y económicas (Esq. 1).

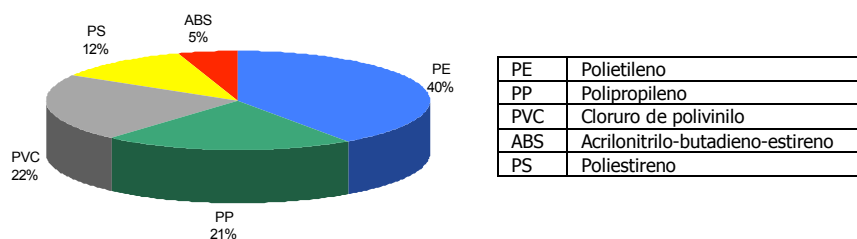


**Esquema 1.** Polimerización de olefinas

A pesar de la simplicidad de sus constituyentes básicos, las poliolefinas constituyen un grupo de materiales muy numerosos, que abarcan un amplio espectro de propiedades físicas. La versatilidad de estas sustancias permite emplearlas con ventaja como sustitutos de materiales más tradicionales, como la madera, la cerámica o los metales, y reciben por ello un sinfín de aplicaciones,<sup>[2]</sup> que generan volúmenes de producción mundial de más de 40 millones de toneladas al año y, consecuentemente, un mercado multimillonario.

Las poliolefinas se clasifican según los monómeros de los cuales derivan. Entre las más comunes se encuentran materiales como el polietileno (PE), el polipropileno (PP) o el

cloruro de polivinilo (PVC), que se obtienen a partir del etileno, el propileno o el cloruro de vinilo, respectivamente. Además, existe un nutrido grupo de copolímeros que incorporan dos o más monómeros olefínicos como, por ejemplo, el polietileno-acetato de vinilo (EVA), o el terpolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). El gráfico que se muestra en la Figura 1 representa la importancia relativa de las principales poliolefinas en el mercado mundial.<sup>[3]</sup>



**Figura 1.** Distribución del uso de poliolefinas en el mundo

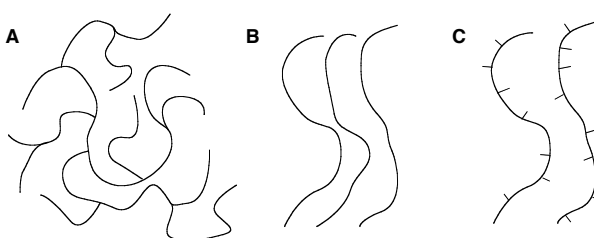
Dentro de cada uno de los grandes tipos de poliolefinas, se pueden distinguir varios subgrupos, atendiendo a la estructura de sus moléculas.<sup>[4]</sup> Así, dentro de la familia de los polietilenos, se distinguen tres categorías principales dependiendo de su densidad ( $\rho$ ), parámetro que depende del peso molecular del polímero, así como del grado de ramificación que se da en sus moléculas (Fig. 2): LDPE (low density polyethylene) o polietileno de baja densidad ( $\rho = 0.920 - 0.935 \text{ g/mL}$ ), HDPE (high density polyethylene) o polietileno de alta densidad ( $\rho > 0.934 \text{ g/mL}$ ), y LLDPE (linear low density polyethylene), polietileno lineal de baja densidad ( $\rho = 0.915 - 0.925 \text{ g/mL}$ ). En la tabla 1 se indica el consumo de estas variedades de polietileno en Europa, Estados Unidos y en el mundo y en la figura 2 se muestra de manera esquemática la estructura de esos polímeros.

El LDPE<sup>[5]</sup> es una forma de polietileno que se obtiene por un proceso de polimerización radicalaria a elevada presión y temperatura ( $>200 \text{ °C}$  y  $1000 \text{ atm}$ ).<sup>[6]</sup> Descubierto de forma accidental en 1933 en la compañía ICI, es históricamente la primera poliolefina comercial, y rápidamente encontró uso como aislante en los cables eléctricos de las instalaciones de radar durante la Segunda Guerra Mundial. Este polímero está constituido por moléculas que contienen ramificaciones de distintos tamaños, así como ramas en ramas. Aunque en la actualidad ha sido desplazado en muchas de sus aplicaciones por otras variedades de polietileno, sigue encontrando uso en la elaboración de películas (films), recubrimientos, hilos y piezas elaboradas por extrusión.

El descubrimiento de los catalizadores para la polimerización de etileno por Ziegler<sup>[7]</sup>,<sup>[8]</sup> (véase más adelante) en la década de 1950, permitió por primera vez el acceso industrial

a materiales compuestos por cadenas largas de unidades  $-\text{CH}_2-$  que constituyen el HDPE, si bien estos eran conocidos desde finales del siglo XIX.<sup>[9]</sup> El HDPE comercial presenta pesos moleculares ( $M_w$ ) entre 20.000 y 100.000 y sus moléculas apenas contienen ramificaciones. Debido a ello, el polímero presenta un elevado grado de cristalinidad ( $\sim 95\%$ ), y de aquí su elevada densidad. También posee una tenacidad y resistencia a la deformación considerables, por lo que sus principales aplicaciones se encuentran en la fabricación de cuerpos rígidos, envases (botellas, depósitos, cajas de tipo Tupperware), canalizaciones y filmes industriales.

Como el HDPE, el LLDPE es un polímero producido por catálisis Ziegler-Natta, y por tanto sus moléculas presentan carácter esencialmente lineal, salvo que contienen ramificaciones cortas, de 4 a 10 átomos de carbono. Estas ramificaciones provienen de la adición de una  $\alpha$ -olefina (p. ej., 1-hexeno, 1-deceno etc.) durante el proceso de polimerización. Por tanto, el LLDPE es, por su origen, un copolímero, si bien su composición química resulta indistinguible de la del homopolímero del etileno. La presencia de ramificaciones en la molécula causa un descenso de la cristalinidad del polímero, y con ello el descenso de su densidad. De forma pareja, el polímero mejora su flexibilidad y procesabilidad, conservando en buena medida la resistencia del HDPE. Por ello, el LLDPE encuentra aplicaciones en la fabricación de objetos flexibles, como los filmes adhesivos, bolsas, y envases que pueden deformarse cuando están vacíos, como las botellas para el agua.

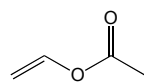


**Figura 2.** Representación esquemática de la estructura del PE: A, LDPE; B, HDPE; C, LLDPE

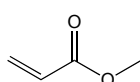
	Total PE	LDPE	HDPE	LLDPE
Europa	11 942	4 604	2 493	4 845
EE.UU.	17 396	3 770	5 650	7 976
% Mundo	100	40	20	40

**Tabla 1.** Consumo de las distintas variedades de PE, en miles de toneladas, en 2003.

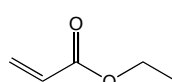
Como se ha mencionado con anterioridad, tras la implantación en la industria de los procesos catalíticos para la producción de polietileno, el HDPE y LLDPE han desplazado al LDPE de muchas de sus aplicaciones, ya que el uso de altas temperaturas y presiones elevan los costos de producción de este último. Sin embargo, no resulta fácil imitar la estructura altamente ramificada de este último, que le confiere sus propiedades características, mediante procedimientos basados en los catalizadores Ziegler-Natta. La búsqueda de procedimientos catalíticos menos costosos para la producción de LDPE continúa siendo un objetivo de investigación importante en el campo de la polimerización de olefinas.<sup>[10]</sup> Una segunda ventaja, no menos importante, del método de polimerización de etileno por radicales libres, es que se puede aplicar a la producción de copolímeros del etileno con monómeros polares como el acetato de vinilo (VA), el acrilato de metilo (MA) o de etilo (EA), o el ácido acrílico (AA) (Esq. 2), los cuales constituyen venenos para la mayor parte de los catalizadores de tipo Ziegler-Natta. La incorporación de estos monómeros en el polietileno modifica de manera drástica las propiedades físicas y químicas de los copolímeros, reduciendo su cristalinidad e imparte al producto mayor flexibilidad y menor dureza, por lo que éstos se comportan con frecuencia como elastómeros. Sin embargo, los cambios más importantes se refieren al aumento de la polaridad que confieren al polietileno los funcionales del comonómero. Por sí mismo, este polímero presenta escasa afinidad por otras sustancias, por lo que para aplicaciones que requieren color o adhesión es necesario llevar a cabo tratamientos previos de la superficie del polímero (p. ej., bombardeo con electrones, o combustión parcial). En contraste, los copolímeros presentan buenas propiedades de adherencia, que facilitan la interacción con los pigmentos, y además una mayor impermeabilidad frente a sustancias apolares.<sup>[11]</sup> Por ejemplo, los copolímeros del ácido acrílico pueden convertirse en sales de cationes como el cinc o el sodio, originando los llamados ionómeros, que pueden ser pintados directamente y constituyen buenos adhesivos para los metales. Otra característica valiosa de los copolímeros que contienen monómeros polares es su mejor compatibilidad con el medio ambiente, en comparación con las poliolefinas apolares, gracias a la presencia de grupos funcionales que pueden ser degradados por las bacterias. Esta propiedad resulta de gran importancia en los países desarrollados, donde el reciclado del polietileno y otras poliolefinas constituye un problema muy serio.

**Monómero**

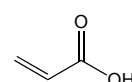
Acetato de Vinilo



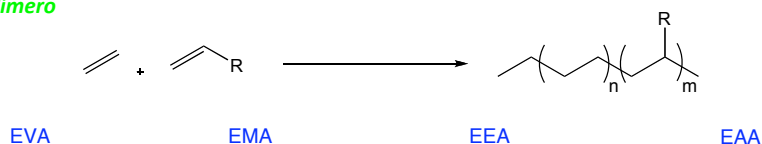
Acrilato de Metilo



Acrilato de Etilo



Acido Acrílico

**Copolímero****Esquema 2.**

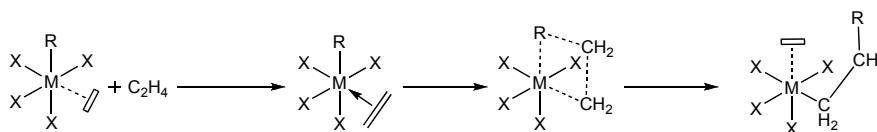
Merced a sus propiedades únicas, los copolímeros polares ocupan un nicho comercial y tecnológico de la mayor importancia. Sin embargo, los procesos disponibles para su producción industrial resultan costosos, y con frecuencia requieren varias etapas para lograr un material que reúna las propiedades deseadas,<sup>[12]</sup> lo que los encarece aún más y limita la expansión de su mercado. Para comprender mejor la problemática ligada a la síntesis de estos materiales, se hace a continuación un breve resumen del desarrollo de la tecnología de polimerización de olefinas.

## II. Evolución tecnológica de la polimerización de olefinas.

Como ya hemos visto, el primer proceso industrial para la producción de polietileno fue el de alta presión y temperatura operado por ICI. A comienzos de la década de 1950, K. Ziegler descubrió el primer catalizador heterogéneo para la polimerización de etileno, el cual consistía en una combinación de haluros de elementos del grupo 4 (titanio, circonio) y compuestos organoaluminicos.<sup>[8]</sup> Poco después, el catalizador fue perfeccionado por Natta quien lo empleó en la polimerización del propeno y de otras olefinas. A finales de la década, se desarrolló el sistema catalítico de Phillips, que contiene especies reducidas de cromo sobre un soporte de sílice.<sup>[13]</sup> La introducción de estos catalizadores permitió mejoras técnicas, como el uso de condiciones de presión y temperatura mucho más moderadas, que abarataron el proceso de polimerización, y permitió así el lanzamiento a gran escala del mercado de las poliolefinas. Sin embargo, la verdadera importancia de los catalizadores se encuentra en el control de la arquitectura molecular del producto. La trascendencia de la

contribución de Ziegler y Natta se vio reconocida con la concesión a ambos investigadores del Premio Nobel de Química en 1963.

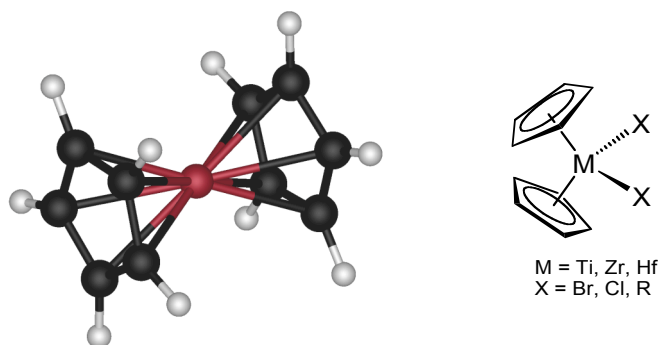
El sistema catalítico de Ziegler-Natta se ha beneficiado de una mejor comprensión de su mecanismo de actuación desde un momento relativamente temprano en su desarrollo, al contrario que el catalizador de Phillips, cuyo mecanismo es aún objeto de debate.<sup>[14]</sup> El conocimiento de los detalles del mecanismo de polimerización ha tenido una enorme influencia en el progreso posterior de la ciencia y la tecnología de los catalizadores. El catalizador original de Ziegler consistía en un sólido inorgánico, básicamente  $\text{TiCl}_3$  cristalino, generado por la reducción del  $\text{TiCl}_4$  por un derivado alquílico de aluminio. En 1964, P. Cossee y J. Arlman propusieron que la transferencia de grupos alquilo desde el reactivo organoaluminico a la superficie del sólido proporciona los puntos activos sobre los que da comienzo el crecimiento de las cadenas de polímero. De acuerdo con estos autores, en dicha superficie existen centros metálicos que presentan una insaturación coordinativa, o posición vacante de coordinación, en la cual se fija la unidad de monómero. Tras acceder al centro metálico, la unidad monómera se inserta en el enlace M-C preexistente, pasando por un estado de transición de cuatro centros, tal como se muestra en el esquema 3. La repetición sucesiva de este conjunto de etapas elementales conduce al crecimiento de la cadena polímera, que termina con la eliminación de un átomo de hidrógeno  $\beta$ .<sup>[15]</sup>



**Esquema 3.** Mecanismo de polimerización de Cossee – Arlman

El establecimiento de las ideas básicas contenidas en el mecanismo de Cossee y Arlman se benefició en buena medida de la disponibilidad de modelos homogéneos solubles, más susceptibles de estudio por medio de las técnicas espectroscópicas y analíticas disponibles en la época. El desarrollo de la química de los metallocenos, iniciada con el descubrimiento y elucidación estructural del ferroceno<sup>[16]</sup> (Fig. 3), permitió a investigadores como D. S. Breslow<sup>[17]</sup> o el propio Natta<sup>[18]</sup> estudiar la interacción de los derivados metalocénicos del grupo 4 con los alquilo de aluminio, como un modelo funcional del sistema catalítico heterogéneo.<sup>[19]</sup>

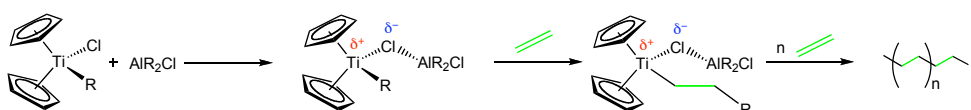




**Figura 3.** Estructura de rayos X del Ferroceno y metalocenos del grupo IV

Los sistemas catalíticos homogéneos generados de este modo son activos en la polimerización de etileno, pero sus actividades son muy inferiores a las del catalizador heterogéneo y, además, resultan inactivos en la polimerización del propileno.

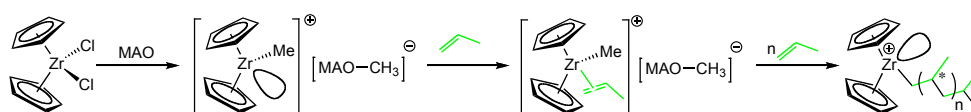
Breslow y Newburg<sup>[20]</sup> mostraron que la interacción del cloruro de titanoceno  $\text{TiCp}_2\text{Cl}_2$  con clordietilaluminio origina un par iónico formado por un complejo alquílico de titanio y un anión cloroaluminato. El catión alquílico experimenta reacciones de inserción sucesivas de etileno que remedan el comportamiento de los catalizadores de Ziegler. No obstante, el monómero debe desplazar primero al anión cloroaluminato del centro metálico para poder interaccionar con éste. Ambos ligandos (etileno y cloroaluminato) compiten por ocupar la posición de coordinación disponible, por lo que la capacidad de coordinación no despreciable del anión constituye el principal factor que limita la actividad catalítica de este sistema (Esq. 4).



**Esquema 4.**

La baja actividad catalítica de los catalizadores metalocénicos impidió su aplicación práctica hasta que un nuevo descubrimiento vino a resolver el problema. En 1973, Reichert y Meyer observaron que la presencia de trazas de agua (que normalmente se considera un veneno para los catalizadores de polimerización de olefinas) causa un aumento extraordinario de la actividad catalítica de los sistemas formados por complejos

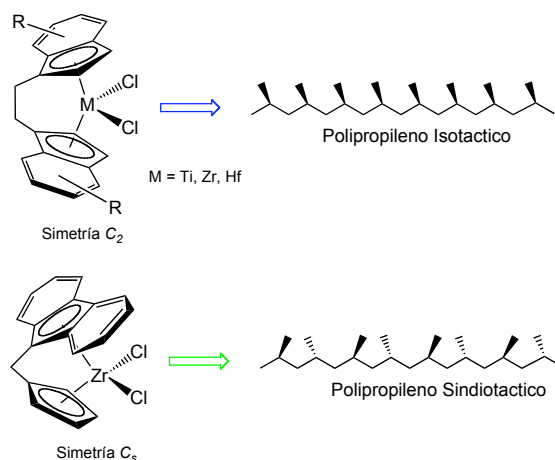
metalocénicos y alquilo de aluminio.<sup>[21]</sup> Pocos años después, Kaminsky y Sinn describieron por primera vez el uso del metilalumoxano (MAO) como cocatalizador.<sup>[22]</sup> El MAO es una sustancia de naturaleza oligómera, que resulta de la hidrólisis controlada del trimetilaluminio, cuya composición se podría definir como  $(\text{AlOMe})_n$ , con  $20 < n < 30$ . La eficacia del MAO como cocatalizador se debe en buena medida a que origina contraaniones muy voluminosos, que deslocalizan la carga negativa de manera muy eficaz, y presentan por ello escasa tendencia a coordinarse al centro metálico. La eficacia del MAO no sólo se limita a un incremento en la actividad de los metalocenos en la polimerización de etileno, sino que permite generar catalizadores homogéneos activos para la polimerización del propileno a partir de estos complejos (especialmente de los derivados de circonio), lo que no había sido posible con anterioridad a su descubrimiento (Esq. 5).<sup>[23]</sup>



**Esquema 5.** Polimerización de propileno con cloruro de circonoceno activado por MAO. El asterisco indica la posición de los centros de quiralidad

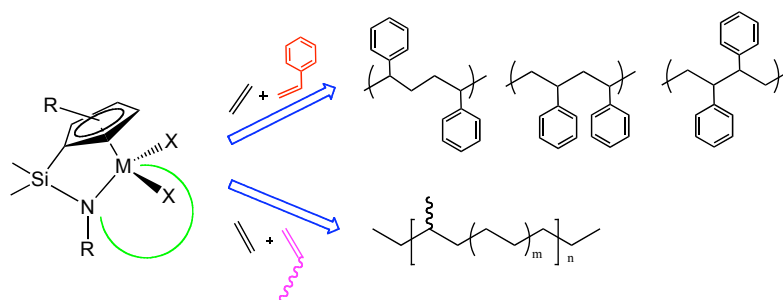
La polimerización del propileno por los metalocenos más sencillos ocurre de manera no estereoselectiva, generando polímeros en los que se da una distribución aleatoria de las configuraciones *r* o *s* de los centros quirales (o polipropileno atáctico). Ewen observó que la introducción de sustituyentes en los ligandos Cp de los circononocenos permite alterar la distribución estadística de las configuraciones de dichos centros quirales.<sup>[24]</sup> Partiendo de este resultado, Britzinger<sup>[25]</sup> diseñó por primera vez un catalizador estereoselectivo sobre una base racional, cuya estructura se muestra en la Figura 4. La molécula de este catalizador presenta un ligando rígido ansa-1,2-bis(tetrahidroindenil)etileno (con simetría  $C_2$ ), el cual induce la producción de polipropileno isotáctico, es decir, aquel en el que todos los grupos laterales sitúan de un mismo lado de la cadena (Fig. 4).<sup>[26]</sup> Siguiendo un razonamiento análogo, este investigador concibió un catalizador con simetría  $C_s$  (conteniendo un ligando ansa-1,2-bis(fluorenil)etileno), que da lugar a polipropileno sindiotáctico, en el que las posiciones de las cadenas laterales se alternan a lo largo de la cadena. Aunque el polipropileno isotáctico era ya conocido desde los tiempos de Natta, la posibilidad de controlar la estereoquímica del proceso de polimerización a través del diseño de la molécula del catalizador constituye uno de los logros más espectaculares en el campo

de la Catálisis, que ha marcado el comienzo de una nueva etapa en la aplicación de los catalizadores homogéneos en la producción industrial de polímeros.



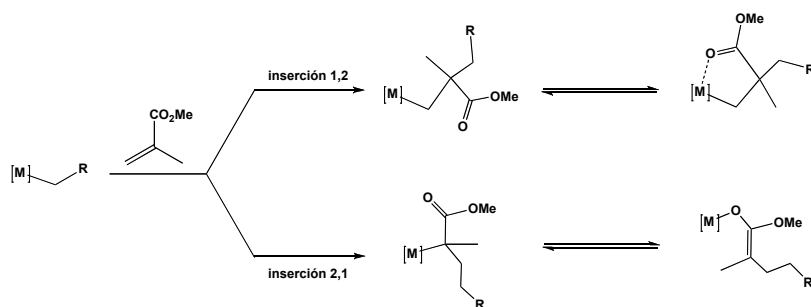
**Figura 4.** Catalizador metalocénico estereoselectivo

En los últimos treinta años, y gracias a un gran esfuerzo de investigación tanto académica como industrial, el conocimiento de los catalizadores de polimerización de olefinas ha experimentado un gran crecimiento tanto a nivel fundamental como tecnológico.<sup>[27]</sup> Entre los problemas que han atraído un mayor interés, se encuentra el problema de la copolimerización de varios tipos de monómeros.<sup>[28]</sup> Como se ha mencionado al comienzo de esta sección, la producción de LLDPE depende de la capacidad de los catalizadores para efectuar la incorporación de  $\alpha$ -olefinas. A comienzos de la década de 1990, y de forma más o menos paralela, Bercaw,<sup>[29]</sup> Okuda,<sup>[30]</sup> y al mismo tiempo la compañía Dow<sup>[31]</sup> desarrollaron una nueva familia de catalizadores no metalocénicos, los cuales contienen un ligando bidentado que contiene grupo ciclopentadienilo y un donador clásico de tipo amiduro. El puente que une ambos grupos es pequeño (usualmente un grupo sililo), de manera que ambos permanecen a corta distancia, razón por la que estos compuestos reciben el nombre genérico de "Catalizadores de Geometría Constreñida", o CGC (Fig. 5). Esta configuración deja más espacio libre en la esfera de coordinación del ión metálico, que queda disponible para el acceso de monómeros más voluminosos que el etileno, como las  $\alpha$ -olefinas o el estireno.



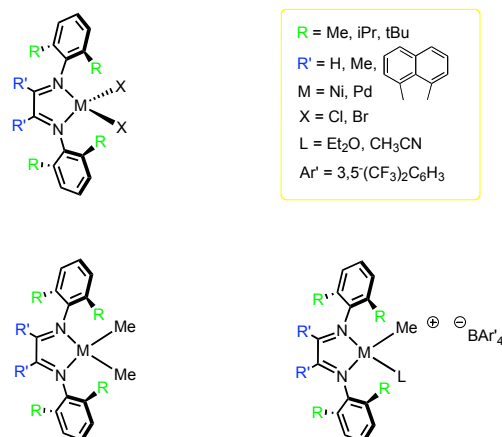
**Figura 5.** Catalizador "Cp-amido" y distintos copolímeros accesibles

Aunque los catalizadores basados en elementos del grupo 4 catalizan copolimerizaciones del etileno con monómeros olefínicos apolares, son en general incompatibles con las moléculas que presentan grupos funcionales polares. Estas sustancias reaccionan con el catalizador, bien bloqueando el centro activo, o bien generando complejos de enolato con enlaces M-O, que son inactivos en polimerización, como se muestra en el esquema 6.<sup>[32]</sup>



**Esquema 6.**

La búsqueda de sistemas capaces de incorporar comonómeros polares ha sido una de las razones que ha impulsado el desarrollo de nuevos catalizadores basados en elementos menos electropositivos. El hallazgo por parte de M. Brookhart de los primeros catalizadores basados en níquel y paladio con ligandos nitrogenados del tipo  $\alpha$ -diimina (Fig. 6) capaces de producir polietileno de elevado peso molecular con actividades comparables a las de los catalizadores metalocénicos, significó otro importante jalón en el desarrollo reciente del campo de la polimerización de olefinas, ya que demostró la posibilidad de emplear elementos menos oxofílicos como catalizadores.<sup>[33]</sup>

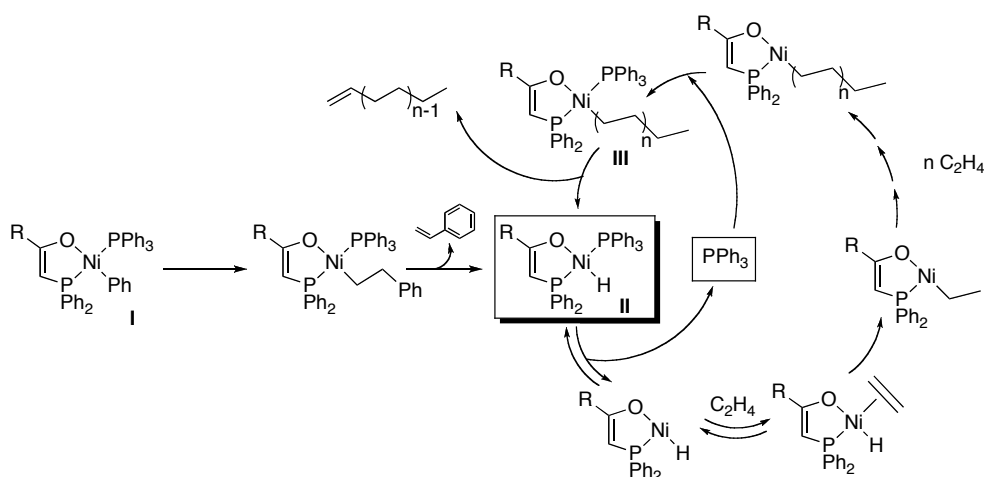


**Figura 6.** Catalizadores de  $\alpha$ -diimina de Ni y Pd de Brookhart

El descubrimiento de estos catalizadores ha supuesto un avance importante, que en los últimos diez años ha atraído el interés de numerosos grupos de investigación al campo de la polimerización de olefinas. Sin embargo, el uso de los complejos de níquel en reacciones de oligomerización y polimerización de olefinas se remonta muchos años atrás. Basta recordar que fue precisamente la reacción de dimerización del etileno catalizada por una combinación de sales de Ni(II) y alquilos de aluminio, (el llamado “efecto níquel”) el que atrajo inicialmente la atención de Ziegler sobre los complejos de los elementos de transición en 1951. En los años siguientes, los estudios llevados a cabo por Jolly, Wilke y otros autores pusieron de manifiesto que la selectividad de este proceso puede ser modificada si se incorporan ligandos fosfina al sistema catalítico,<sup>[34]</sup> sentando de este modo lo que sería uno de los conceptos fundamentales en Catálisis Homogénea.

Los complejos de níquel han recibido un buen número de aplicaciones como catalizadores en procesos de oligomerización de olefinas.<sup>[35]</sup> Entre estas destaca el proceso SHOP (Shell Higher Olefin Process),<sup>[36]</sup> para la conversión del etileno en  $\alpha$ -olefinas de elevado peso molecular. Este proceso implica varias etapas catalíticas, pero el proceso inicial de oligomerización del etileno emplea complejos de níquel de tipo fosfinoenolato que fueron desarrollados por W. Keim. El mecanismo de esta reacción (Esq. 7), ha sido estudiado en detalle por el propio Keim y otros autores,<sup>[34, 37]</sup> y resulta muy relevante para la comprensión de los posteriores avances logrados con catalizadores de níquel y paladio, por lo que merece la pena examinarlo brevemente.

Aunque en el proceso técnico se genera el catalizador *in situ*, en los estudios académicos se han utilizado complejos organometálicos estables, principalmente los derivados arílicos de tipo **I**. La reacción comienza con la activación del complejo organometálico, que se convierte en la especie hidruro **II** cuando una molécula de etileno se inserta en el enlace Ni-Ph, dando lugar a un complejo alquílico inestable que se descompone por eliminación de hidrógeno  $\beta$ . La iniciación del ciclo catalítico propiamente dicho requiere la disociación del coligando fosfina presente en el precursor catalítico. De este modo se genera una posición de coordinación vacante, necesaria para la incorporación del etileno.



Esquema 7

La inserción de una molécula de etileno en el enlace Ni-H, da lugar a un fragmento etilo, y a continuación se producen inserciones del monómero en el enlace Ni-C resultante, originando unos grupos butilo, hexilo, etc. Por medio de inserciones sucesivas, tiene lugar el crecimiento de la cadena alquílica, que termina con una etapa de eliminación  $\beta$ , liberando una molécula del oligómero. Se comprende fácilmente que el tamaño medio que alcanzan las moléculas de estos oligómeros depende de las velocidades relativas de los procesos de crecimiento y terminación de la cadena. A su vez, éstas son controladas por las características de los ligandos secundarios presentes en el sistema. La notable capacidad de estos catalizadores para ensamblar numerosas moléculas de monómero (hasta más de 40) se debe en buena medida al efecto estabilizante del ligando bidentado fosfinoenolato, el cual disminuye la tendencia del complejo a experimentar la eliminación de hidrógeno  $\beta$ . El

ligando  $\text{PR}_3$  no se encuentra presente en la especie catalítica a lo largo del proceso, pero constituye también un elemento de gran importancia, pues no abandona el medio de reacción. Al capturar de nuevo una unidad de este ligando, la forma activa del catalizador se transforma en la especie saturada **III**, la cual resulta mucho menos reactiva frente al etileno. Sin embargo, el alquilo **III** es proclive a experimentar el proceso de eliminación en  $\beta$ , por lo que contribuye a limitar el peso molecular de los oligómeros resultantes. La formación de las especies "dormidas" **II** y **III** disminuye la actividad catalítica del sistema, pero al mismo tiempo contribuye a garantizar la estabilidad del mismo durante largos períodos de tiempo. Si se elimina el ligando fosfina del sistema (por ejemplo, mediante el empleo de agentes "secuestradores" como el  $\text{Ni}(\text{cod})_2$ ), se obtienen productos de mayor peso molecular, que entran dentro de la categoría de los polímeros. Al mismo tiempo, aumenta la actividad catalítica, pero disminuye la estabilidad del sistema, que pierde su actividad en un plazo relativamente breve.<sup>[38]</sup>

Los catalizadores de polimerización de Ni y Pd descubiertos por Brookhart, que se muestran en la figura 6, se asemejan a los catalizadores SHOP en algunos aspectos, entre los cuales el principal es la presencia de un ligando quelatante bidentado. Sin embargo también se dan diferencias importantes entre ambos. En primer lugar, en tanto que los catalizadores de oligomerización SHOP son compuestos eléctricamente neutros, en los que la vacante de coordinación necesaria para la catálisis se genera por disociación de un ligando fosfina, la activación de los complejos de Brookhart precisa el concurso de un cocatalizador que, como en el caso de los catalizadores de Ziegler-Natta puede ser el MAO. Este proceso de activación conduce a la formación de especies activas de tipo catiónico, las cuales presentan actividades catalíticas muy superiores. Otras diferencias entre ambos sistemas se refieren al diseño del ligando quelatante, por ejemplo, el uso de ligandos nitrogenados  $\alpha$ -diimina. El uso de ligandos con grupos donadores "duros" constituye una importante innovación en el diseño de catalizadores basados en elementos del grupo 10, el cual estuvo dominado durante mucho tiempo por el empleo de ligandos con grupos donadores "blandos", como es el caso los fosfinoenolatos desarrollados por Keim para el proceso SHOP.

La propagación de la cadena polímera en los complejos de  $\alpha$ -diimina de níquel y paladio tiene lugar a través de un mecanismo igual en esencia al Cossee-Arman. La principal diferencia radica en que, al contrario de lo que ocurre con los sistemas basados en metales pertenecientes a los primeros grupos de transición, la reacción de eliminación  $\beta$  ocurre con gran facilidad. Por ello, la característica más interesante de los complejos de  $\alpha$ -diimina de los elementos del grupo 10 es su capacidad de generar poliolefinas de alto peso molecular.

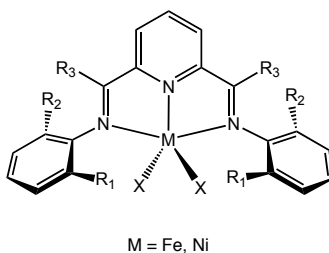
Otra propiedad llamativa de estos catalizadores es la de producir polietilenos ramificados en ausencia de comonómeros.<sup>[39]</sup>

Los detallados estudios llevados a cabo por el grupo de Brookhart<sup>[40]</sup> indican que el proceso de eliminación de hidrógeno en  $\beta$  es rápido y reversible, por lo que la especie activa se encuentra en equilibrio con el correspondiente complejo hidruro-olefina. En principio, el ligando olefina puede ser desplazado con facilidad por el monómero, que abunda en el medio de reacción, lo que conduce a la terminación del proceso de propagación, reiniciando el ciclo catalítico (Esq. 8). Sin embargo, el impedimento estérico que ejercen los grupos R dificulta las reacciones de intercambio asociativo de ligandos, ya que impiden a la nueva unidad de monómero acceder a la posición axial del complejo. Cuanto más eficaz es este efecto de apantallamiento, con tanta mayor dificultad se dará el proceso de terminación de cadena, y mayor será el peso molecular del producto. Por esta razón, existe una fuerte correlación entre el peso molecular del producto y el tamaño de los sustituyentes arílicos, aumentando en el orden  $R = \text{Me} < \text{Et} < \text{iPr}$ .

La reversibilidad del proceso de eliminación-inserción tiene aún otra consecuencia de gran importancia. Puesto que el ligando  $\eta^2$  – olefina rota libremente respecto al átomo metálico, la inserción del mismo en el enlace Ni-H admite dos orientaciones regioquímicas diferentes: la 1,2, que regenera la disposición original del ligando alquilo, y la 2,1, que conduce a un isómero ramificado. Este último proceso, que se representa en la parte inferior del esquema 8, origina ramificaciones metálicas en la cadena, pero resulta evidente que la repetición del mismo da lugar a ramas más largas. A través de la reiteración del proceso de eliminación  $\beta$  e inserción, el fragmento metálico se desplaza a lo largo de la cadena hidrocarbonada del polímero saltando de carbono en carbono. Este proceso, que Brookhart ha llamado “*chain walking*”, es responsable de que los catalizadores de Ni y Pd originen polietilenos ramificados. El número de ramificaciones depende de las características del ligando: los más voluminosos permiten al fragmento metálico efectuar un número considerable de desplazamientos por la cadena, antes de resultar “atrapado” por una nueva unidad de monómero, por lo que conducen a polímeros más ramificados que los que presentan menos impedimento estérico. Un razonamiento similar permite concluir que el número de ramas será mayor cuando la concentración del monómero sea menor (es decir, a baja presión de etileno), ya que la competencia de los procesos de inserción de nuevas unidades del mismo y de *chain walking* resultará menos favorable para el primero. También la temperatura ejerce una influencia considerable, aumentando el grado de ramificación del polímero a medida que aumenta la misma. Y, como no podía ser menos, el metal empleado (Ni o Pd) ejerce una influencia capital sobre la arquitectura del polímero generado: la

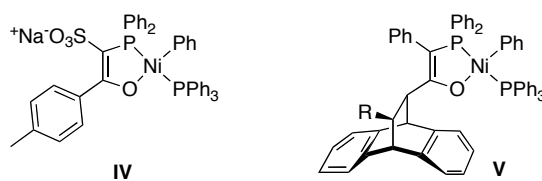






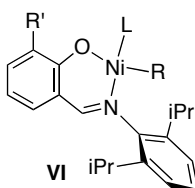
**Figura 7.** Catalizadores de polimerización de etileno Fe(II) y Co(II).

El desarrollo de los nuevos catalizadores de polimerización de olefinas ha abierto un amplio horizonte en la posibilidad de lograr sistemas catalíticos menos exigentes en cuanto a la exclusión de las sustancias que constituyen venenos para los catalizadores Ziegler-Natta, como la humedad, o las moléculas orgánicas polares. La tolerancia de los catalizadores de paladio con ligandos  $\alpha$ -diimina hacia estas sustancias inmediatamente sugiere la posibilidad de llevar a cabo la polimerización de olefinas en medio acuoso.<sup>[44]</sup> Este extremo pareció confirmarse en las primeras investigaciones que se llevaron a cabo en este sentido,<sup>[45]</sup> si bien la estabilidad de los catalizadores de paladio bajo estas condiciones parecen ser debidas a un efecto de “encapsulamiento” del catalizador en el interior de las partículas de polímero.<sup>[46]</sup> A pesar de ello, y considerando el hecho de que los catalizadores de oligomerización SHOP operan en un disolvente hidrófilo, de tipo alcohol, S. Mecking anunció en 2000 la posibilidad de llevar a cabo la polimerización del etileno en fase acuosa, empleando catalizadores SHOP modificados con un grupo sulfonato para incrementar su solubilidad en este medio (**IV**, Fig. 8), y agentes secuestradores de  $\text{PPh}_3$ , que, como se discutió al tratar de estos catalizadores, incrementan su actividad y aumentan el peso molecular del polímero obtenido. Otros autores han extendido aún más las aplicaciones de este tipo de catalizadores.<sup>[47]</sup> Por ejemplo, los catalizadores del tipo **V** presentan actividades muy altas en la polimerización del etileno,<sup>[48]</sup> y catalizan la co-oligomerización de este monómero con metacrilato de metilo.<sup>[49]</sup>

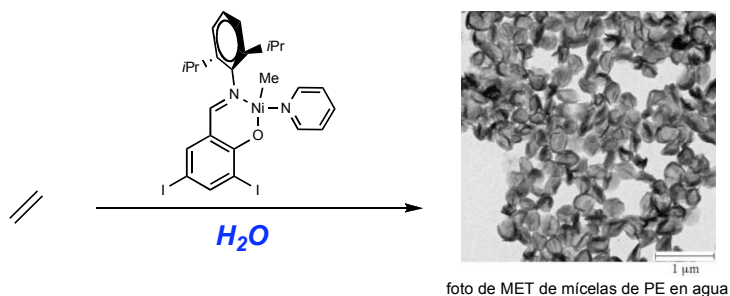


**Figura 8.** Catalizadores de tipo SHOP modificados para la polimerización de etileno

La excepcional tolerancia de los catalizadores SHOP de níquel al medio polar se puede explicar por el carácter relativamente poco electrófilo que presenta el ión metálico en un entorno eléctricamente neutro. Por tanto, no resulta extraño que, en los años transcurridos desde el descubrimiento de los catalizadores de níquel y paladio con ligandos  $\alpha$ -diimina, se haya dedicado un esfuerzo considerable a aunar las características de ambos sistemas, lo cual podría conducir a nuevos complejos capaces de copolimerizar con eficiencia distintos tipos de monómeros, bajo condiciones poco rigurosas y más benignas para el medio ambiente. Los complejos de níquel con ligandos salicilaldiminato (**VI**, Fig. 9), descritos por Grubbs, constituyen un primer ejemplo de esta tendencia.<sup>[50]</sup> Como los catalizadores SHOP, estos complejos son eléctricamente neutros, pero además presentan algunas de las características de los catalizadores de Brookhart, tales como un ligando quelatante con átomos donadores “duros” (O, N), y un sustituyente 2,6-diisopropilfenilfenilo, que proporciona el impedimento estérico necesario para obtener producto de alto peso molecular. Además, en estos catalizadores resulta esencial la presencia de un sustituyente voluminoso en la posición 6 del anillo fenólico (R' en la figura). La función de este sustituyente parece ser la de favorecer la disociación del ligando secundario (L), e impedir las reacciones intermoleculares que conducen a la desactivación del catalizador.<sup>[51]</sup> Algunos de estos catalizadores alcanzan actividades de hasta 6500 Kg PE/mol Ni·h (a 16 bar de etileno), que resultan muy superiores a las obtenidas con los catalizadores clásicos de tipo SHOP (unos 30 – 50 Kg PE/mol Ni·h). Mediante la introducción de grupos arílicos muy voluminosos, Mecking ha mejorado aún más la actividad catalítica de este tipo de complejos,<sup>[52]</sup> que además resultan compatibles con el medio acuoso. Como se muestra en la figura 10, esta última metodología permite obtener látex de polietileno, constituido por micelas de tamaño submicrométrico.<sup>[53]</sup> Aunque los complejos salicilaldiminato no catalizan la copolimerización del etileno con monómeros vinílicos funcionalizados, como los acrilatos de alquilo o el acetato de vinilo, resultan eficaces con otros monómeros como los ésteres insaturados de cadena larga, o derivados del norborneno que presentan grupos funcionales polares.<sup>[54]</sup>

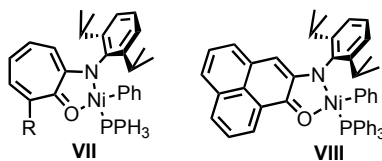


**Figura 9.**



**Figura 10.** Catalizador de Grubbs adaptado a la polimerización de etileno en agua

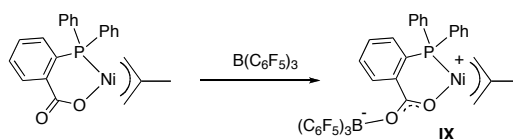
Siguiendo un planteamiento similar, Brookhart ha descrito complejos neutros de níquel con ligandos anilintropolona, **VII**,<sup>[55]</sup> o anilinoperinaftenona, **VIII**,<sup>[56]</sup> los cuales polimerizan el etileno hasta pesos moleculares elevados en ausencia de cocatalizador, con actividades catalíticas altas, si bien los del segundo tipo presentan tiempos de vida cortos. Estos catalizadores toleran bien la presencia de aditivos polares, e incluso se mantienen activos en presencia de un exceso de  $PPh_3$ , pero no se han publicado resultados en relación con su posible actividad como catalizadores de copolimerización.



**Figura 11.** Catalizadores de níquel de anilintropolona y anilinoperinaftenona

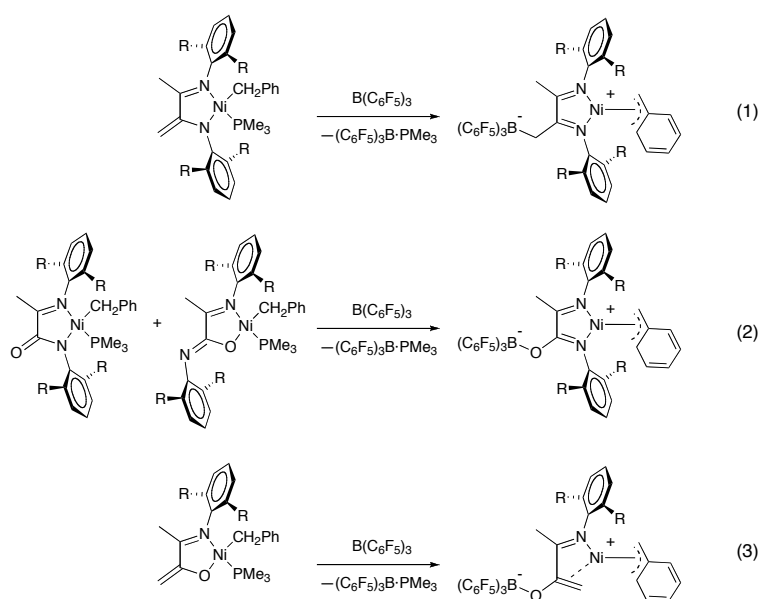
Al comparar las estructuras de los catalizadores descritos por Brookhart, Grubbs y otros autores, resulta evidente que existen elementos estructurales comunes, como son la presencia de ligandos quelatantes con átomos donadores “duros” (oxígeno o nitrógeno), y grupos arilo voluminosos, que favorecen la eficacia catalítica de estos complejos. La carga eléctrica del complejo parece ser también un factor de gran importancia, ya que los catalizadores de polimerización más activos son, por lo general catiónicos. Sin embargo, los catalizadores neutros de níquel aportan una mejor tolerancia a las moléculas polares. Bazán ha desarrollado un procedimiento de síntesis de catalizadores que representan una situación intermedia entre complejos neutros y catiónicos, ya que en ellos el átomo de níquel presenta una carga positiva fraccionaria. Una pieza clave de la estrategia de Bazán consiste en tratar complejos que presentan un grupo donador potencialmente bidentado con un

ácido de Lewis enérgico, como el  $B(C_6F_5)_3$ , como se muestra, por ejemplo, para el complejo de carboxilato que se muestra en el esquema 9. El complejo zwitteriónico resultante, **IX**, es un catalizador de dimerización de etileno mucho más activo que su precursor neutro.<sup>[57]</sup>



Esquema 9

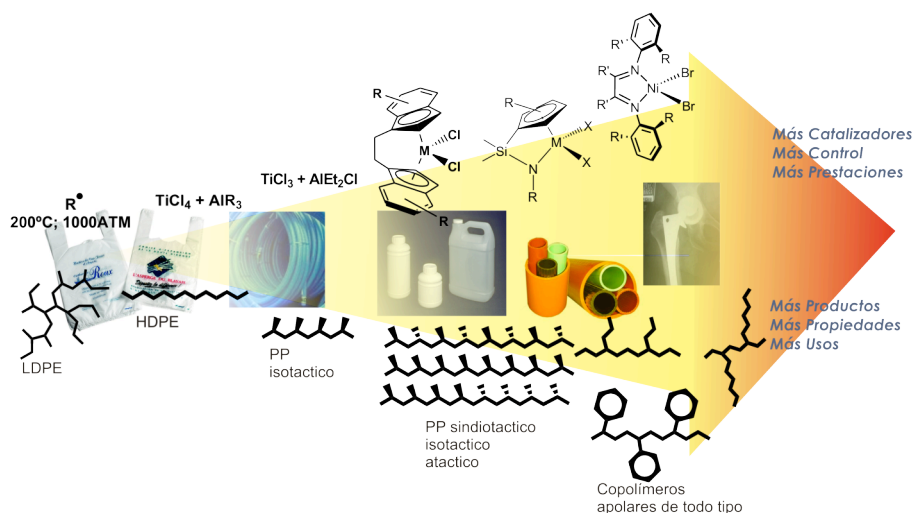
Cuando esta metodología se aplica a complejos que presentan ligandos estructuralmente relacionados con las  $\alpha$ -diiminas, se obtienen catalizadores zwitteriónicos muy activos, cuya estructura se muestra en la Ec. 1 del esquema 10.<sup>[58]</sup> Estos complejos presentan además un grupo orgánico  $\eta^3$ -bencilo, más reactivo que el de tipo alílico del esquema 9, lo que contribuye también a alcanzar mayores actividades catalíticas, comparables a la de los catalizadores clásicos de Brookhart activados con alumoxanos. De la misma manera, se pueden generar especies catalíticas que implican ligandos de tipo  $\alpha$ -iminocarboxamido (Ec. 2)<sup>[59]</sup> y  $\alpha$ -iminoenolato (Ec. 3).<sup>[60]</sup> No obstante, conviene mencionar que estas actividades sólo se alcanzan si los experimentos se realizan en presencia de un exceso del ácido de Lewis, el cual se cree actúa eliminando impurezas del medio de reacción.



Esquema 10

### III. Polimerización y copolimerización de monómeros polares.

En páginas anteriores se han revisado algunos de los avances más destacados en el campo de los catalizadores homogéneos para la polimerización de olefinas. En la figura 12 se muestra de manera gráfica cómo el diseño de nuevos catalizadores corre parejo con los progresos obtenidos en el desarrollo de nuevos materiales polímeros con prestaciones cada vez más elevadas. Hacia el extremo de la derecha, se indican los descubrimientos más recientes, entre los que se encuentran distintos tipos de copolímeros, y también los nuevos catalizadores basados en elementos del grupo 10. Entre los objetivos que cabría esperar en un futuro próximo, y que no aparecen aún en esta figura, se encuentran los polímeros resultantes de la copolimerización de olefinas apolares y polares. Como se ha mencionado con anterioridad, la incorporación de monómeros tales como el acrilato de metilo, el acetato de vinilo o el acrilonitrilo permite introducir propiedades como la adhesión y la impermeabilidad frente a líquidos apolares, que poseen un gran valor. Estos materiales constituyen importantes productos comerciales, pero los procesos mediante los cuales se obtienen se basan en reacciones radicalarias difícilmente controlables, por lo que la tecnología asociada a estos materiales se encuentra seriamente restringida. A continuación, se describen los principales procesos de polimerización que conducen a poliolefinas polares. Estos incluyen no sólo la copolimerización de olefinas polares y apolares, sino también varios tipos de procesos catalíticos que no involucran sistemas de Ziegler-Natta.

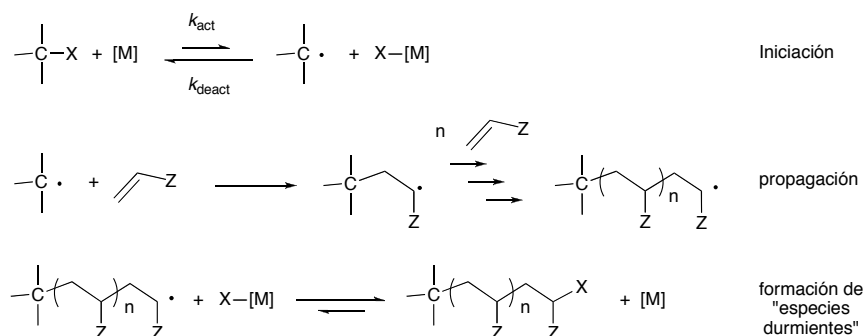


**Figura 12.** Esquema de la evolución tecnológica de la síntesis de poliolefinas apolares

## 1. Procesos catalíticos que no implican procesos de tipo Ziegler-Natta

### 1.1. Polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP).

Introducida a mediados de la década de 1990 por K. Matyjaszewski,<sup>[61]</sup> se trata de una variante de los procesos de polimerización radicalaria, en la que se emplean como catalizadores complejos de los elementos de transición (principalmente Cu(II), pero también Ru(II), Fe(II), Ni(II), etc.). Estos catalizadores actúan aceptando un átomo de halógeno desde una molécula orgánica, que se conoce como iniciador. A diferencia de otros procesos radicalarios, dicha transferencia de átomo es reversible, lo que permite controlar el ritmo y selectividad de la reacción a través del catalizador (Esq. 11). Las reacciones ATRP permiten polimerizar o copolimerizar una gran variedad de olefinas activas en polimerización radicalaria, como los estirenos o los acrilatos, y obtener polímeros con pesos moleculares y estructuras muy bien definidas, por lo que presentan muchas posibilidades de desarrollo tecnológico. Sin embargo, este proceso no resulta operativo con olefinas menos reactivas, como el etileno y las  $\alpha$ -olefinas. Una dificultad añadida de este tipo de reacciones es que los productos finales contienen por lo general elevadas concentraciones del metal de transición empleado como catalizador.

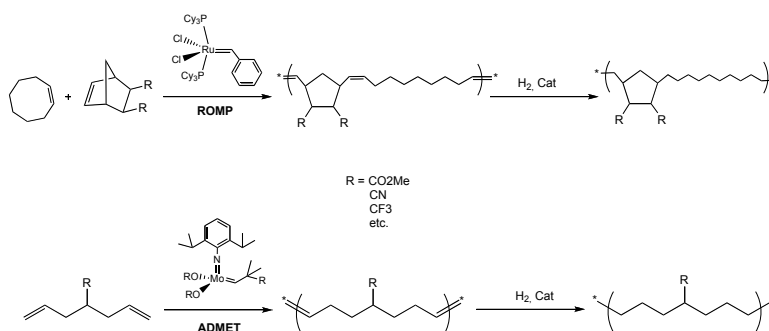


**Esquema 11.** Etapas de la polimerización ATRP

### 1.2. Polimerización por metátesis.

La reacción de metátesis de olefinas,<sup>[62]</sup> catalizada por complejos carbeno, ha dado lugar a dos estrategias diferentes para la polimerización de olefinas (Esq. 12). En la polimerización ROMP,<sup>[63]</sup> (ring opening metathesis o polimerización por apertura de anillo), el catalizador efectúa la adición de olefinas cíclicas, dando lugar a unidades monómeras abiertas que se conectan a través de unidades olefínicas. En la técnica ADMET<sup>[64]</sup> (acyclic

diene metathesis polymerization), se efectúa la condensación de dienos de cadena abierta, con eliminación de etileno. Ambas técnicas reúnen las ventajas características de las reacciones de metátesis de olefinas, entre las que se cuenta la compatibilidad con numerosas funciones polares, pero por otra parte se basan en el uso de moléculas de monómeros relativamente complejas, lo que encarece el producto de forma considerable. Los polímeros generados mediante estos procedimientos presentan insaturaciones que deben ser eliminadas para su aplicación práctica, mediante un tratamiento posterior de hidrogenación.



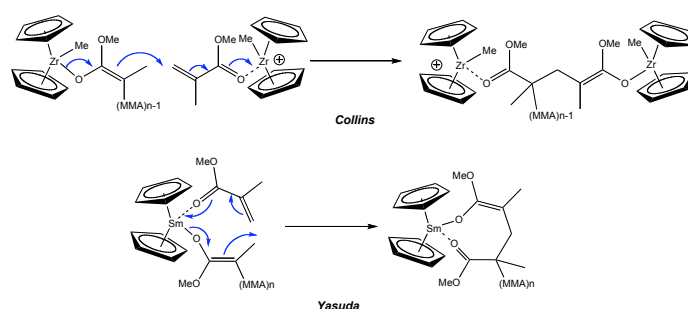
**Esquema 12.** Obtención de polímeros funcionalizados por medio de reacciones de metátesis de olefinas.

Además de las anteriores, merece la pena mencionar aquí brevemente dos técnicas adicionales que involucran sistemas catalíticos próximos a los de Ziegler-Natta, si bien no se les suele considerar como tales:

### 1.3. Homopolimerización de metacrilato de metilo con complejos de enolato

Los circonocenos y otros complejos metalocénicos pueden llevar a cabo la homopolimerización estereoregular del metacrilato de metilo (MMA), a través de especies que portan ligandos de tipo enolato. Los estudios acerca de esta reacción indican que el crecimiento de la cadena se produce a través de sucesivos procesos de ataque nucleófilo del enolato coordinado sobre nuevas unidades monómeras de metacrilato. Este proceso puede tener lugar a través de un mecanismo bimetalico, descrito por Collins,<sup>[65]</sup> o el monometálico, propuesto por Yasuda,<sup>[66]</sup> los cuales se muestran en el esquema 13. Chen ha demostrado la posibilidad de emplear catalizadores metalocénicos para generar copolímeros en bloque de polipropileno y MMA, pero solo en este orden.<sup>[67]</sup>

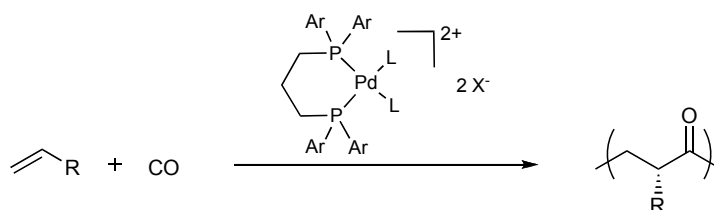




**Esquema 13.** Homopolimerización de MMA con metalocenos

## 2. Copolimerización alternante de olefinas y monóxido de carbono.

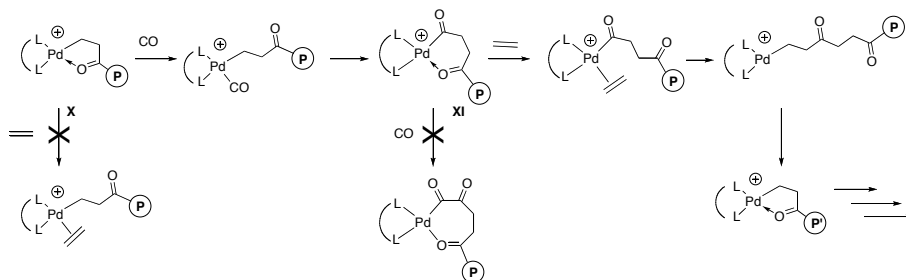
Este proceso, desarrollado por E. Drent<sup>[68]</sup> en la compañía Shell conduce a la obtención de policetonas en las cuales los monómeros olefina y cetona se alternan de manera perfecta y sin errores, como se muestra en el esquema 14. Los catalizadores son complejos de paladio, los cuales portan por lo general ligandos de tipo quelatante, con frecuencia difosfinas, pero también de otros muchos tipos, incluyendo ligandos nitrogenados, por lo que éstos no presentan diferencias esenciales con los que llevan a cabo la homopolimerización u oligomerización de olefinas, y en ocasiones pueden llevar a cabo ambos procesos, dependiendo de las condiciones experimentales. Ambos tipos de procesos se encuentran estrechamente relacionados, ya que en los dos se dan especies activas del tipo  $[Pd(L-L)(R)]^+$ , donde L-L es un ligando bidentado, y R es la cadena polímera, las cuales experimentan reacciones sucesivas de inserción de los monómeros.



**Esquema 14.** Copolimerización  $\alpha$ -olefina/CO

El mecanismo que da origen a la perfecta alternancia de unidades CO y olefina se encuentra hoy bien establecido (Esq. 15). En esencia, este orden riguroso es consecuencia de dos factores principales: *i*) la mayor facilidad con la que el CO experimenta la inserción migratoria en el enlace Pd-alkilo en comparación con la olefina, tanto desde el punto de

vista cinético como termodinámico, y *ii*) el balance energético prohibitivo que presenta la inserción consecutiva de dos o más moléculas de CO, que en la práctica impide este proceso. La forma de reposo, o más estable, que adopta el catalizador es la de una especie metalacíclica, **X**, en la que la cadena policetónica se enlaza al átomo de Pd a través del enlace Pd-C y de una interacción donadora con el átomo de oxígeno de la función ceto más próxima. Esta última interacción es muy estable, e impide que el quelato reaccione con la olefina. Sin embargo, la afinidad del átomo de Pd por el CO permite a esta molécula desplazar al átomo de oxígeno carbonílico, y a continuación insertarse en el enlace Pd-C. La escasa reactividad del intermedio **X** frente a la olefina explica por qué no se detectan en el polímero "errores" consistentes en dos o más inserciones consecutivas de este monómero. El producto resultante es una nueva especie metalacíclica, **XI**. Como hemos mencionado con anterioridad, la inserción de una nueva unidad de CO resulta termodinámicamente desfavorable. Sin embargo, el anillo de seis miembros de **XI** es menos estable que el de cinco en **X**, y reacciona con la olefina. El resultado es la formación de una nueva unidad Pd-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO-, que a continuación se cierra, regenerando el ciclo de cinco miembros original.



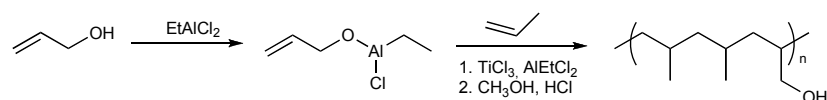
**Esquema 15.** Etapas del mecanismo de copolimerización alternante de olefinas y CO

### 3. Copolimerización de olefinas y vinilos polares

Uno de los desafíos más importantes que tiene hoy pendiente la ciencia y tecnología de los polímeros es el desarrollo de catalizadores eficaces que permitan un mejor control en la síntesis de copolímeros como el EMA (etileno – acrilato de metilo) o el EVA (etileno – acetato de vinilo). Como veremos a continuación, se han logrado resultados muy interesantes en este terreno, aunque lejos aún de las prestaciones necesarias para las aplicaciones prácticas.

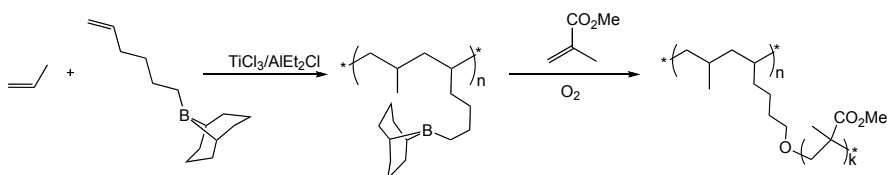
Una estrategia que permite evitar el envenenamiento de los catalizadores Ziegler-Natta por los comonómeros polares consiste en enmascarar los grupos funcionales de

éstos.<sup>[32, 69]</sup> La técnica más utilizada con este fin consiste en el tratamiento previo del monómero con un ácido de Lewis, el cual puede ser la misma sustancia empleada como cocatalizador (p. ej.  $\text{AlEtCl}_2$ , MAO, etc.) (Esq. 16). Ello permite introducir en el polímero grupos funcionales muy diversos, como aminas, amidas, iminas, ésteres, alcoholes o éteres, pero no grupos carbonilo activos, como los de las cetonas.



**Esquema 16.** Copolimerización con protección y desprotección de la función polar

Otro procedimiento que permite sortear el problema del envenenamiento consiste en seleccionar monómeros que posean grupos funcionales poco reactivos, compatibles con el sistema catalítico, que se modifican mediante tratamiento posterior del polímero. En el esquema 17 se muestra un ejemplo de esta metodología, en la que la introducción de un grupo borilo proporciona un punto adecuado para iniciar un proceso de polimerización radicalario de metacrilato de metilo.<sup>[70]</sup>



**Esquema 17.** Utilización del 9-BBN como grupo protector

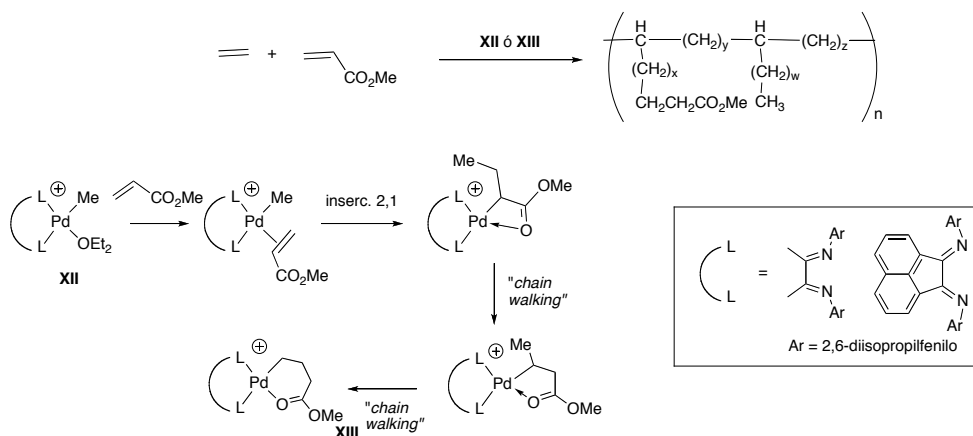
Los métodos anteriores presentan serios inconvenientes para su aplicación práctica, ya que los polímeros producidos precisan el empleo de aditivos relativamente costosos en proporciones estequiométricas y tratamientos posteriores para la purificación o la transformación química del polímero. Por otra parte, estos métodos requieren el uso de monómeros especiales en los que el grupo funcional se encuentre situado en una posición alejada del doble enlace olefínico, de forma que sus posibles interacciones con el centro metálico queden reducidas al mínimo.<sup>[71]</sup>

En los últimos años de la década de 1980, U. Klabunde anunció que mediante el empleo de catalizadores de níquel del tipo empleado en el proceso SHOP, es posible llevar a

cabo la copolimerización de estos monómeros sin tratamiento de enmascaramiento previo,<sup>[38, 72]</sup> aunque este hallazgo no recibió en su momento una gran atención. Al llevar a cabo la polimerización del etileno con acrilato de metilo empleando catalizadores de paladio, Brookhart demostró la posibilidad de llevar a cabo la copolimerización de olefinas apolares con comonómeros polares de interés industrial, por lo que a continuación se examinarán los detalles principales de esta reacción.<sup>[41, 73]</sup>

En el sistema catalítico empleado para la copolimerización de etileno y acrilato de metilo se evita el empleo de cocatalizadores, como los alumoxanos u otros alquilos de aluminio, ya que estos reaccionan rápidamente con el comonómero polar. Por esta razón, se emplearon como precursores catalíticos los complejos alquílicos del tipo **XII** (Esq. 18). Cuando estos catalizadores se exponen al etileno en presencia de monómeros vínicos funcionalizados, tales como el acrilato de metilo, o la metil-vinil cetona, se obtienen polietilenos ramificados, que incorporan entre el 1 y el 12 % de unidades de acrilato, porcentaje que aumenta con la concentración de este. Desafortunadamente, la introducción de los comonómeros polares en el sistema catalítico causa una importante reducción de su productividad, que se hace más acusada a medida que aumenta la concentración del comonómero. Los copolímeros que se obtienen con este catalizador presentan estructuras ramificadas, con los grupos polares localizados en las posiciones terminales de las cadenas.

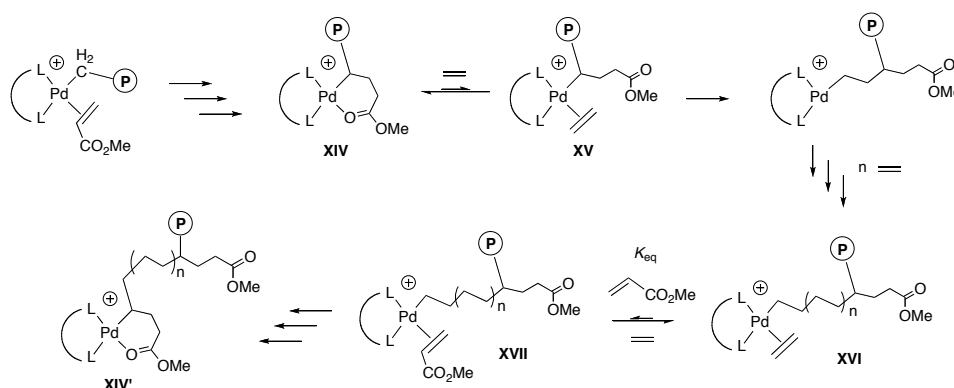
Si los precursores catalíticos se hacen reaccionar con acrilato de metilo en ausencia de etileno, se obtienen productos metalacíclicos, **XIII**, que a su vez actúan también como precursores catalíticos, con la ventaja de que resultan más estables y fáciles de manejar que los complejos **XII**.



Esquema 18

Los complejos metalacíclicos de tipo **XIII** resultan de la inserción 2,1 del acrilato en el enlace Pd-C del precursor catalítico, seguido de la expansión del anillo quelato resultante a través de sucesivas etapas de eliminación de hidrógeno  $\beta$  e inserción ("chain walking"), como se muestra en el esquema 18. El mecanismo del proceso de polimerización (Esq. 19) implica el desplazamiento de la interacción Pd-O (**XIV**) por una unidad de monómero, la apertura del ciclo y el crecimiento de la cadena por sucesivas aportaciones de monómeros etilénicos. La inserción de una nueva unidad de acrilato implica la formación de un nuevo anillo quelato, conduciendo de nuevo a una especie cíclica, **XIV'**.

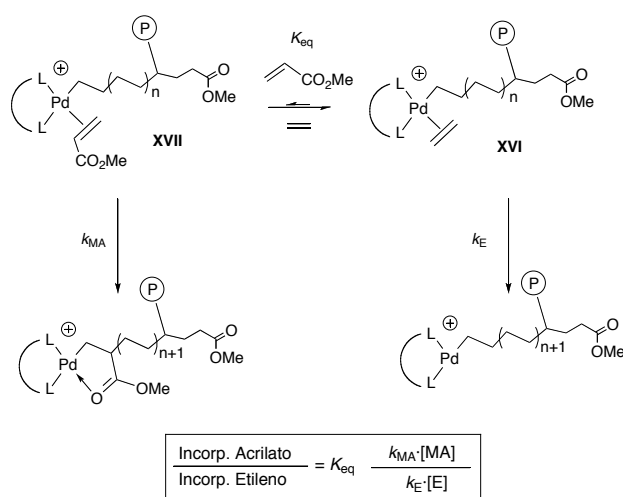
La formación las especies cíclicas **XIV** presenta gran importancia. Resulta revelador comparar su comportamiento con el de los quelatos de tipo **X**, formados en el proceso de copolimerización de etileno y CO. Estas últimas resultan demasiado estables para reaccionar con el etileno, y ello impide que puedan ocurrir inserciones múltiples de este monómero. En la polimerización de etileno y acrilato de metilo, sólo el primero de estos comonómeros es suficientemente reactivo para desplazar la interacción Pd-O. Este paso es lento y difícil, y es el que determina la velocidad total del proceso. El acrilato de metilo es aún menos reactivo que el etileno frente al quelato **XIV**, lo que impide que se puedan producir inserciones consecutivas de este monómero. Como se puede observar en el esquema 19, la secuencia de reacciones de inserción determina que las unidades carboxilato aparezcan siempre en los extremos de las cadenas del polímero.



**Esquema 19**

Uno de los aspectos principales del mecanismo que se muestra en el esquema 19 es que proporciona una clara indicación de los factores que determinan la tasa de incorporación del monómero polar. En todo momento, los dos comonómeros compiten por

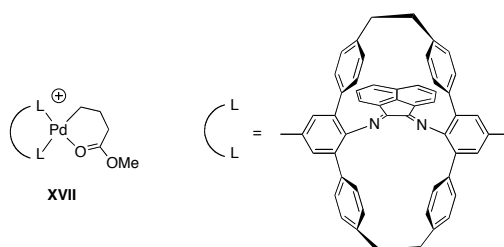
la coordinación al centro metálico, de manera que se da una situación de equilibrio químico entre los complejos que presentan un ligando etileno (**XVI**), y los que contienen acrilato (**XVII**). El equilibrio se encuentra desplazado en favor del primero, como consecuencia de la menor capacidad donadora y el mayor impedimento estérico del acrilato. Para un catalizador típico, se ha determinado que la constante de equilibrio  $K_{MA/E}$  vale  $10^{-6}$  a  $-95^{\circ}\text{C}$ . Aunque esta cifra parece a primera vista incompatible con una tasa significativa de incorporación de acrilato, el principio de Curtin-Hammet nos indica que la velocidad de incorporación de cada uno de los comonómeros depende no sólo de dicho equilibrio, sino también de las velocidades del paso subsiguiente de inserción de acrilato de metilo ( $k_{MA}$ ) y etileno ( $k_E$ ), según la expresión que aparece en el esquema 20. La escasa capacidad de enlace del acrilato se compensa en parte porque este monómero se inserta con mayor rapidez que el etileno. Al introducir los valores numéricos de  $K_{MA/E}$ ,  $k_{MA}$  y  $k_E$ , determinados en experimentos independientes, y de las concentraciones de ambos monómeros que se dan bajo las condiciones experimentales, se obtiene una tasa de incorporación de acrilato de metilo próxima al 4 %, que se encuentra en pleno acuerdo con los valores que se encuentran en los polímeros.



Esquema 20

Conviene destacar la importancia del factor de competencia entre los comonómeros, que constituye la causa principal de que incorporen cantidades limitadas del monómero polar. Como se ha mencionado ya, y de acuerdo con la expresión del esquema 20, el contenido de comonómero polar en el polímero aumenta al incrementar su concentración en

el medio de reacción, pero al costo de una disminución de la productividad del sistema. Esto implica que para este sistema existe límite práctico para la tasa de incorporación, que en el caso de los complejos sustituidos con grupos 2,6-diisopropilfenilo es del 15 %. Con grupos arilos de menor tamaño se pueden alcanzar tasas de incorporación algo mayores (posiblemente debido a que el alivio del impedimento estérico facilita la coordinación del acrilato de metilo), pero en este caso el peso molecular de los polímeros disminuye. Mediante cambios ingeniosos en la estructura del catalizador, se ha logrado superar de forma significativa el límite anterior. Por ejemplo, Guan y col. han descrito el catalizador de paladio **XVIII** (Fig. 13),<sup>[74]</sup> cuya estructura de tipo ciclofano bloquea con gran eficacia el intercambio asociativo entre los ligandos etileno y acrilato, eliminando el equilibrio químico entre ambos monómeros. En estas condiciones, el acceso del monómero al centro metálico se realiza bajo condiciones de control cinético, que resultan más favorables para el monómero polar. Con este catalizador se han logrado preparar copolímeros que presentan más del 20 % de unidades de acrilato de metilo.

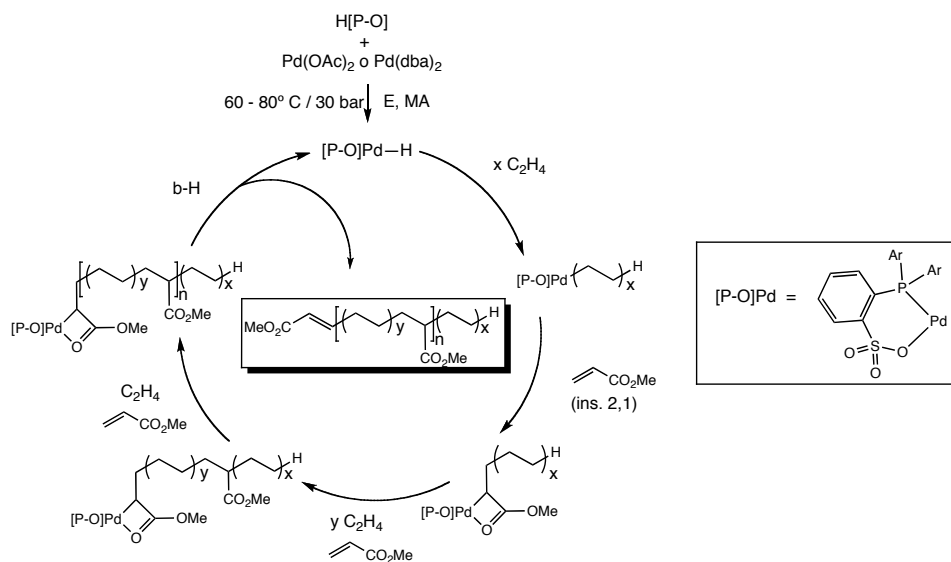


**Figura 13**

En fecha reciente, Drent ha descrito un nuevo catalizador basado en Pd, capaz de efectuar la copolimerización del etileno y acrilatos de alquilo, que presenta ligandos de tipo 2-fosfinoarilsulfonato (Esq. 21).<sup>[75]</sup> El catalizador se genera *in situ* por la interacción del correspondiente ácido fosfinosulfónico con complejos sencillos de Pd(II) o Pd(0), acetato de paladio o Pd(dba)<sub>2</sub>, respectivamente (dba = dibencilidenacetona). El sistema catalítico descrito por Drent presenta tasas de incorporación de comonómero polar mayores que los catalizadores con ligandos α-diimina de Brookhart (hasta un 17 mol % de incorporación de acrilato de metilo), aunque la actividad catalítica del primero es apreciablemente menor. Por ejemplo, los valores de actividad obtenidos con el catalizador fosfinosulfonato, expresados como TOF (ciclos catalíticos por hora), se encuentran en torno a 500 para el etileno y 50 para el acrilato, en tanto que en el sistema de Brookhart<sup>[41]</sup> se registran cifras de hasta 8000 y 80, respectivamente. Sin embargo, la diferencia más notable entre ambos sistemas se da

en la microestructura del copolímero, ya que en el producto obtenido con el catalizador de Drent los grupos éster no se encuentran en las posiciones terminales de las ramas, sino que se enlazan directamente a la cadena polímera, que presenta una estructura eminentemente lineal. Se ha sugerido que el mecanismo de actuación de estos catalizadores es análogo al que opera en otros procesos de copolimerización u oligomerización. Como en el proceso SHOP, se piensa que la etapa de iniciación consiste en la generación de un complejo de tipo hidruro (Esq. 21). Del análisis de los grupos terminales de la cadena, cabe deducir que la inserción del acrilato tiene lugar con regioselectividad 2,1, del mismo modo que en el sistema catalítico de Brookhart.

La incorporación directa de las unidades acrilato en la cadena polímera indica que la inserción de acrilato va seguida de sucesivas inserciones de etileno, sin que tenga lugar el proceso de isomerización de cadena (chain walking), que en el sistema de Brookhart conduce a la formación de anillos quelatos de seis miembros. En su análisis teórico de este sistema, Ziegler atribuye este efecto a que la etapa de eliminación de hidrógeno  $\beta$  resulta algo menos favorable en los intermediarios catalíticos neutros.<sup>[76][77]</sup> Estos estudios sugieren también que la menor electrofilia del centro metálico hace que la coordinación del átomo de oxígeno carboxílico con el centro metálico resulte menos robusta y más fácil de desplazar por el etileno. Aunque Drent no aisló o identificó especies organometálicas en su estudio, Nozaki<sup>[78]</sup> y Jordan<sup>[79]</sup> han descrito con posterioridad la síntesis de varios complejos alquílicos neutros de paladio estabilizados por ligandos fosfinosulfonato, los cuales catalizan la homopolimerización del etileno y su copolimerización con acrilatos de alquilo.

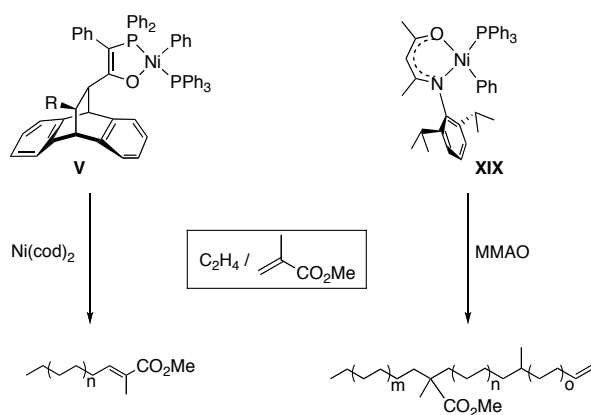


Esquema 21



A diferencia de sus análogos de paladio, los complejos  $\alpha$ -diimina de níquel no catalizan la copolimerización de etileno con acrilatos u otros monómeros polares bajo las condiciones experimentales usuales.<sup>[80][81]</sup> No obstante, el menor costo económico de este elemento, así como la mayor actividad catalítica que caracteriza a los derivados de este elemento en homopolimerización de olefinas, recomiendan su empleo como sustituto del paladio en los catalizadores para la copolimerización de monómeros polares. Casi en su totalidad, estas investigaciones se han centrado en catalizadores eléctricamente neutros, ya que estos presentan en general una mejor tolerancia a los grupos polares. Desafortunadamente, en lo que respecta a los monómeros polares más sencillos, como los acrilatos, apenas existen ejemplos de catalizadores activos de níquel.

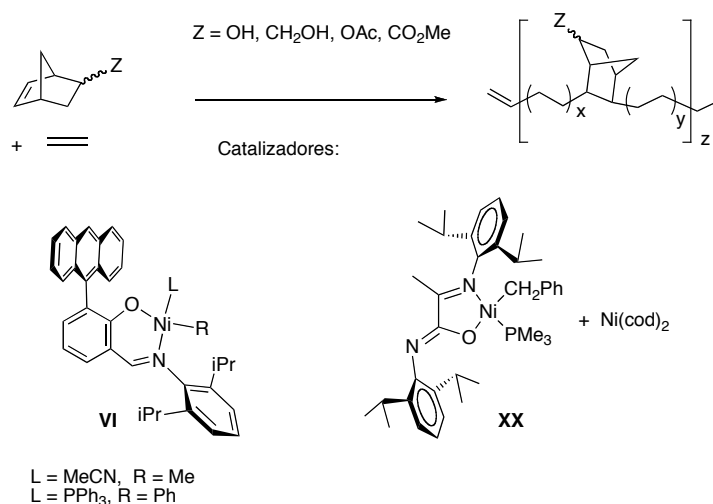
Como se ha mencionado con anterioridad, Klabunde describió uno de los primeros ejemplos de copolimerización de etileno con monómeros olefínicos polares, catalizada por complejos fosfinoenolato de níquel, del tipo empleado en el proceso SHOP.<sup>[38]</sup> Sin embargo, estos catalizadores no resultan efectivos cuando el grupo vinilo y la función polar del comonómero se encuentran conectadas, como sucede en el caso del acrilato de metilo. Tomov y Gibson han investigado de nuevo el empleo de este tipo de catalizadores para copolimerizar etileno y metacrilato de metilo, introduciendo grupos sustituyentes muy voluminosos en el ligando fosfinoenolato (véase estructura **V**) y Ni(cod)<sub>2</sub> como agente secuestrante de fosfina.<sup>[49]</sup> El producto obtenido en estos experimentos es un polietileno cuyas moléculas se terminan en un único grupo alquenoxicarboxilato de metilo. Esta observación indica que, tras la inserción de una unidad de metacrilato de metilo, la especie activa no continúa propagando la cadena, que termina a través de una etapa de eliminación de hidrógeno  $\beta$ . Los complejos de tipo  $\alpha$ -cetoiminato (**XIX**, Esq. 22), descritos por Li,<sup>[82]</sup> proporcionan otro ejemplo de copolimerización de etileno y metacrilato de metilo. Estos complejos, producen copolímeros en los que, a semejanza de lo observado por Drent, la unidad de metacrilato se inserta directamente en la cadena polímera. En general, las actividades catalíticas y la tasa de incorporación de comonómero de este sistema no difieren mucho de las observadas por Brookhart en el sistema de paladio con ligandos  $\alpha$ -diimina. Resulta interesante mencionar que, en ausencia del comonómero polar, este sistema catalítico sólo produce oligómeros de etileno de bajo peso molecular.



Esquema 22

A pesar de su tolerancia frente a las sustancias polares, como el agua, alcoholes o éteres, los catalizadores de níquel basados en ligandos salicilaldiminato (**VI**, Esq. 23) no copolimerizan el etileno con monómeros funcionales sencillos como los acrilatos.<sup>[83]</sup> Sin embargo, estos complejos se muestran eficaces cuando se emplean comonómeros en los que la función polar se aleja del grupo vinilo.<sup>[54, 84]</sup> Entre los monómeros ensayados con éxito, se encuentran olefinas insaturadas de cadena larga (ésteres, dioles, y los carbonatos de estos últimos), los cuales se incorporan al polímero hasta un 1 - 3 mol % respecto al etileno. Como se observa también en otros sistemas, las actividades catalíticas son un orden de magnitud menor que las que se registran en la homopolimerización de etileno. El porcentaje de incorporación aumenta hasta un 5 % cuando se emplean norbornenos funcionalizados como comonómeros, aunque al precio de una disminución aún mayor de la actividad catalítica. Esta tendencia se hace aún más pronunciada con comonómeros tricíclicos, más reactivos que los norbornenos, cuya tasa de incorporación aumenta hasta el 30 %, pero con actividades catalíticas muy reducidas. Como los complejos salicilaldiminato, los derivados alquílicos con ligando  $\alpha$ -carboxamidato (**XX**) desarrollados por Bazán, activados con  $Ni(cod)_2$  (como agente secuestrador de fosfina), copolimerizan el etileno con norborneno.<sup>[59]</sup> Aunque las distintas condiciones empleadas por los grupos de Grubbs y Bazán para la copolimerización de etileno y norbornenos funcionalizados dificultan la comparación de las productividades de sus respectivos sistemas catalíticos, los datos disponibles sugieren que estas son similares. La estructura de los copolímeros es también análoga: las unidades de comonómero se distribuyen de manera aleatoria a lo largo de la cadena, con tasas de incorporación de hasta 5 mol %. El sistema **XX** presenta un comportamiento casi "viviente", por lo que el peso molecular del producto aumenta de manera aproximadamente

proporcional al tiempo de polimerización durante la primera hora de reacción. Con carácter general, las proporciones de etileno y del comonómero en el polímero depende de sus concentraciones relativas en el medio de reacción, lo que permite desarrollar un control preciso de las propiedades del polímero a través de las condiciones bajo las que se verifica la reacción de copolimerización.<sup>[85]</sup>



Esquema 23

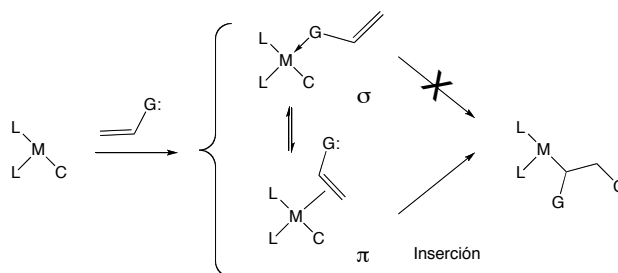
#### IV. Dificultades que se encuentran en la copolimerización de etileno con olefinas polares, y estrategias encaminadas a su resolución.

La copolimerización de olefinas apolares y polares constituye un objetivo en apariencia sencillo, pero en la práctica sumamente ambicioso y difícil de lograr. Como sucede con frecuencia, las dificultades que apareja la empresa sólo aparecen con claridad una vez abordado el problema, y sus soluciones se hacen evidentes en retrospectiva, una vez han quedado superadas. En la actualidad, la investigación en este campo ha proporcionado resultados muy interesantes, pero lejanos aún de las aplicaciones prácticas en procesos industriales. Para ilustrar el estado actual de la investigación, a continuación se pasará revista a las principales dificultades que se encuentra el desarrollo de catalizadores

para la copolimerización de olefinas con monómeros polares, y las propuestas que se han realizado para lograr su resolución.

### 1. Envenenamiento del centro activo por el grupo polar

La presencia de un grupo polar en el monómero permite a éste acceder al centro metálico a través de dos modos de coordinación alternativos: el modo  $\pi$ , a través del doble enlace, y el  $\sigma$ , que se verifica a través de una interacción clásica con un par electrónico no compartido situado en el grupo funcional (Esq. 24). Evidentemente, sólo el modo de coordinación  $\pi$  permite la inserción del monómero en el enlace M-C, requisito indispensable para que tenga lugar la reacción de copolimerización.

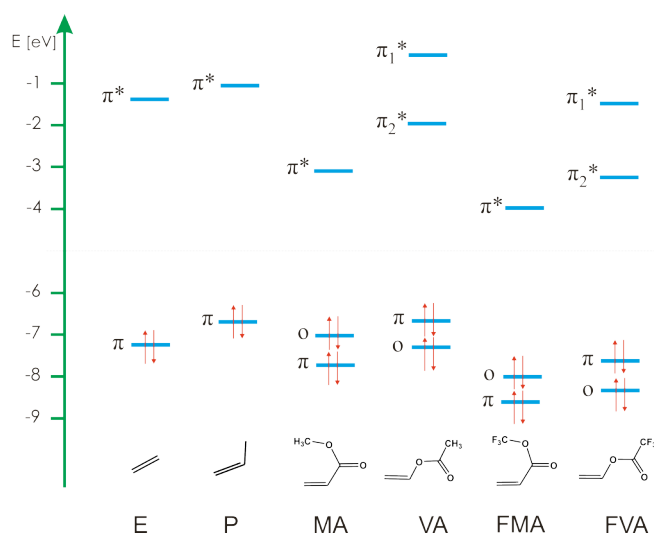


**Esquema 24**

La preferencia relativa que el monómero manifiesta por cada uno de estos modos de coordinación ( $\sigma$  o  $\pi$ ) queda determinada por una combinación de factores electrónicos estéreos. A su vez, los primeros quedan definidos por las interacciones que se dan a nivel de los orbitales frontera entre fragmento metálico y del monómero.

La presencia de un grupo funcional conjugado con el fragmento olefínico altera profundamente las energías e incluso la identidad de los orbitales frontera del monómero. Así, por ejemplo, y como se puede observar en la Figura 14, en tanto que el HOMO del etileno corresponde al orbital enlazante  $\pi$ , el del acrilato describe el orbital ocupado por el par de electrones de no enlace del átomo de oxígeno carbonílico, lo cual explica la tendencia que presenta este último a coordinarse a través de dicho átomo. Los factores estéreos y la naturaleza ambivalente (donador/aceptor) de la interacción  $\pi$  metal – olefina complican aún más la situación. Así, la existencia de grupos aceptores de electrones enlazados al doble enlace (como, por ejemplo, el carboxilato) hacen disminuir la capacidad donadora  $\pi(\text{ligando}) \rightarrow \text{M}$  del enlace olefínico, pero al mismo tiempo favorecen la interacción

retrodonadora  $M \rightarrow \pi^*$  (ligando). La complejidad de esta situación hace que la predicción teórica de energías de interacción metal-olefina no siempre coincida con las medidas experimentales. Por ejemplo, en tanto que los cálculos realizados por Ziegler<sup>[86]</sup> sugieren que la interacción  $\pi$  del metal con el acrilato de metilo es más estable que con el etileno tanto en los complejos de Ni como en los de Pd, las medidas experimentales llevadas a cabo por Brookhart indican que la estabilidad de los complejos  $\pi$  descende en el orden etileno > propileno > acrilato de metilo.<sup>[87]</sup> A pesar de ello, se da en general una concordancia aceptable entre el cálculo y la experiencia en lo que se refiere a las tendencias o los valores relativos de dichas energías. En la tabla 2 se muestran los balances de energía correspondientes a los modos de coordinación  $\pi$  y  $\sigma$  de varios monómeros, de acuerdo con los cálculos teóricos realizados por Ziegler para los sistemas catiónicos basados en ligandos  $\alpha$ -diimina y neutro con salicilaldiminatos.<sup>[86, 88]</sup> Los resultados experimentales que permitan contrastar estos datos son escasos, pero Brookhart ha realizado algunas medidas de las estabildades relativas de los complejos  $M(\alpha\text{-diimina})(R)(\text{monómero})^+$  ( $M = \text{Ni}, \text{Pd}$ ), que se muestran en excelente acuerdo con los cálculos. Éstas indican que, para los complejos de Pd, se da una preferencia prácticamente absoluta por la complejación  $\pi$  con los monómeros acrilato de metilo<sup>[87]</sup> y acetato de vinilo,<sup>[89]</sup> en tanto que el modo de coordinación  $\sigma$  del segundo de estos monómeros se ve favorecido por 0.7 Kcal/mol en el caso de los complejos de níquel.



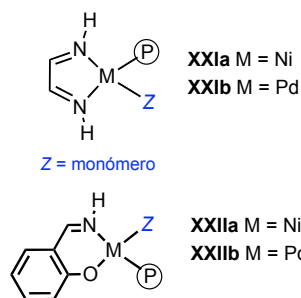
**Figura 14.** Energías de los orbitales frontera de varios monómeros. E = etileno; P = propileno; MA = acrilato de metilo; VA = acetato de vinilo; FMA= acrilato de trifluorometilo; FVA: trifluoroacetato de vinilo

Catalizador	Monómero	$\Delta E(C=C)^a$	$\Delta E(O)^b$	$E(C=C)-E(O)^c$
<b>XXIa</b>	MA	-17.10	-21.10	+4.00
<b>XXIb</b>	MA	-20.70	-17.30	-3.40
<b>XXIa</b>	VA	-17.07	-17.75	+0.68
<b>XXIb</b>	VA	-20.12	-14.96	-5.16
<b>XXIa</b>	FMA	-13.93	-16.25	+2.32
<b>XXIb</b>	FMA	-17.95	-12.92	-5.03
<b>XXIa</b>	FVA	-11.41	-9.99	-1.42
<b>XXIb</b>	FVA	-14.76	-8.10	-6.66
<b>XXIIa</b>	MA	-17.74	-10.18	-7.56
<b>XXIIb</b>	MA	-24.34	-10.17	-14.17
<b>XXIIa</b>	VA	-16.09	-9.72	-7.18
<b>XXIIb</b>	VA	-21.72	-9.56	-12.16

a. Energía de estabilización del complejo  $\pi$ . en Kcal/mol

b. Energía de estabilización del complejo  $\sigma$ . en Kcal/mol

c. Diferencia entre las energías de los complejos  $\sigma$  y  $\pi$



**Tabla 2.** Balance energético del modo de coordinación del monómero en complejos catiónicos (**XXI**) y neutro (**XXII**)

Los datos contenidos en la tabla 2 ilustran cómo las características del fragmento metálico y del comonómero determinan en buena medida el modo de coordinación de este último. Así, la coordinación  $\pi$  se ve más favorecida en los complejos de Pd que en los de Ni, y más en los complejos neutros que en los catiónicos. El análisis teórico sugiere que, en tanto la influencia de la carga eléctrica se debe a un efecto electrónico (el fortalecimiento de la interacción  $M \rightarrow \pi^*$  o retrodonación electrónica), cabe atribuir la comparativamente mayor importancia del modo de coordinación  $\sigma$  en los complejos de Ni a los efectos estéreos, ya que el menor tamaño de este ión favorece la interacción clásica con el átomo de oxígeno por su menor exigencia de espacio.

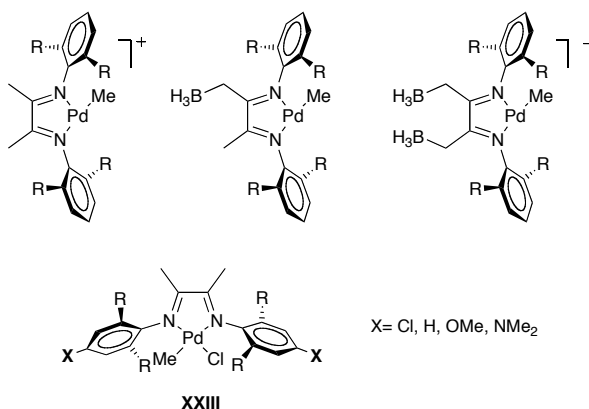
En lo que respecta al monómero, cabe concluir que el modo de coordinación  $\pi$  se ve muy desfavorecido cuando el grupo polar presenta una capacidad  $\sigma$ -donadora relativamente fuerte, como ocurre en el caso de los nitrilos.<sup>[90]</sup> Por el contrario, la interacción a través del doble enlace se ve favorecida por grupos donadores de electrones. Este efecto es visible en monómeros tales como el acetato de vinilo o las enaminas, ya que la conjugación del sistema  $\pi$  con el par de electrones de la función polar incrementa la capacidad donadora del HOMO y al mismo tiempo dificulta la interacción del mencionado par al centro metálico.<sup>[87, 91]</sup>

Con frecuencia se ha considerado que el modo de coordinación de los comonómeros polares constituye uno de los factores determinantes del éxito de la reacción de copolimerización. Las investigaciones más recientes invitan a matizar la importancia que se asigna a este factor. En la práctica, la preferencia por el modo de coordinación  $\sigma$  no significa de manera necesaria la imposibilidad de que tenga lugar el paso de inserción. Así, Brookhart ha demostrado que el acetato de vinilo se inserta con facilidad en los enlaces Ni-C de los complejos catiónicos que forma este elemento con ligandos  $\alpha$ -diimina, a pesar de que se da una fuerte preferencia hacia la coordinación del comonómero a través del átomo de oxígeno.<sup>[89]</sup> Un caso aún más extremo se da en el caso del acrilonitrilo, al que los cálculos teóricos asignan una tendencia muy escasa a interaccionar con el centro metálico a través de su doble enlace. Sin embargo, se ha observado recientemente que este monómero se inserta en los enlaces M-C de varios tipos de complejos paladio, tanto neutros como catiónicos.<sup>[91, 92]</sup>

La coordinación de sustancias polares constituye una de las causas más clásicas del envenenamiento de los catalizadores convencionales Ziegler-Natta. Como se ha mencionado con anterioridad, una de las estrategias más directas para lograr la copolimerización de monómeros polares consiste en enmascarar su grupo funcional con un ácido de Lewis, generalmente un compuesto organoaluminico. Este procedimiento ha permitido emplear con éxito catalizadores de níquel con ligandos  $\alpha$ -diimina en la copolimerización de etileno con diversos tipos de comonómeros, tales como ésteres, alcoholes o aminas.<sup>[72]</sup>

Por medio de un diseño adecuado del catalizador se puede incrementar su resistencia al envenenamiento por el monómero polar. Por ejemplo, y como ya se ha discutido en los párrafos precedentes, el empleo de paladio en el catalizador favorece el modo de coordinación  $\pi$  frente al  $\sigma$ , si bien el uso del níquel resulta mas conveniente desde un punto de vista práctico. El diseño de sistemas que permitan ejercer este control con gran precisión, constituye una de las bazas más prometedoras en este campo. La reducción de la carga positiva en el catalizador, bien mediante el empleo de catalizadores neutros, o bien mediante la introducción de grupos sustituyentes capaces de deslocalizar la carga positiva, tienden también a favorecer el modo de coordinación  $\pi$ . Desafortunadamente, la disminución o anulación de la carga positiva en el centro metálico trae aparejada un importante descenso de su carácter electrofílico, que resulta esencial para promover la inserción migratoria de los monómeros. Por ello estos cambios pueden implicar un importante descenso de la actividad catalítica, o incluso la inactividad del sistema. En consecuencia, el control de la carga sobre el centro metálico constituye en la práctica un arma de doble filo, cuyos efectos son difíciles de predecir. En este sentido, resulta

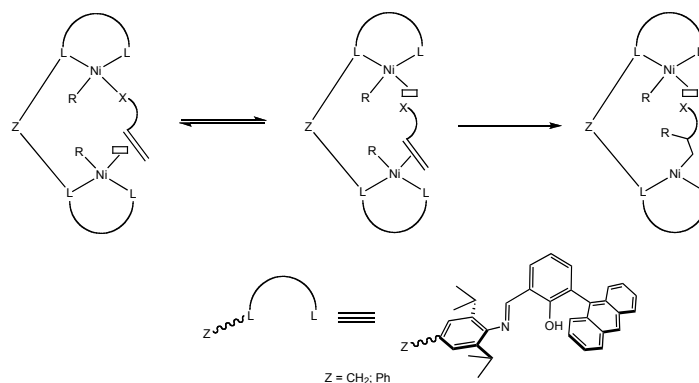
interesante un trabajo teórico reciente en el que se comparan varios modelos de catalizadores de polimerización de características similares, que difieren en la carga (Fig. 15).<sup>[93]</sup> La tendencia hacia la coordinación  $\pi$  del comonómero aumenta al pasar de los catalizadores catiónicos a los neutros, y de estos a los aniónicos. Sin embargo, la inserción del monómero resulta tan poco favorable en estos últimos, que prácticamente resultarían inactivos. Por lo anterior resulta interesante recurrir a procedimientos más precisos que permitan controlar la fracción de carga sobre el centro metálico. Un ejemplo de ello es la introducción de grupos aceptores o donadores de electrones en los sustituyentes arílicos de los complejos  $\alpha$ -diimina de paladio, propuesta por Guan (**XXIII**, Fig. 15).<sup>[94]</sup> Este autor ha observado que la actividad catalítica en copolimerización de etileno y acrilato de metilo presenta una fuerte correlación con el carácter electrónico de dichos sustituyentes, de tal manera que los catalizadores que contienen los grupos más electrón-donadores ( $X = \text{OMe}$ ,  $\text{NMe}_2$ ) presentan mayores productividades y mayores tasas de incorporación de comonómero.



**Figura 15**

Una alternativa interesante, consiste en emplear catalizadores binucleares,<sup>[95]</sup> como el que se muestra en el esquema 25. La productividad de este sistema en copolimerización de etileno con norbornenos es superior a la de los correspondientes derivados mononucleares, lo cual se atribuye a la posibilidad de que uno de los dos centros actúe complejando el grupo funcional, al tiempo que el fragmento olefínico interacciona con un segundo.



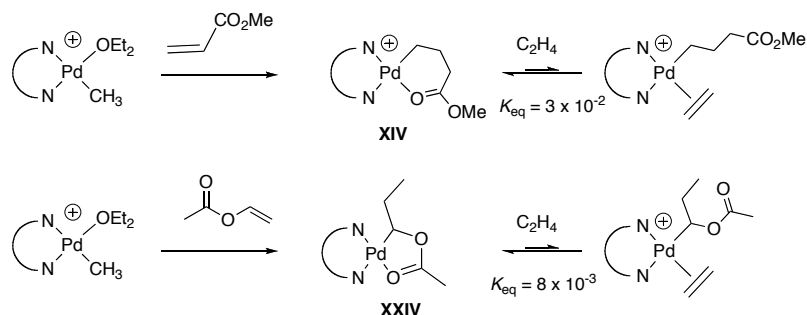


**Esquema 25.** Mecanismo bimetalico para la copolimerización de olefinas polares

## 2. La inserción del comonómero origina especies poco reactivas.

La inserción de ésteres o cetonas insaturadas en los enlaces M-C con regioselectividad 2,1 da lugar a enolatos metálicos (Esq. 6, pag. 20). Es bien conocido que los ligandos enolato pueden intercambiar su coordinación entre dos modos principales: la que se da por enlace a través del átomo de carbono (C-enolato), y la que se da del átomo de oxígeno (O-enolato), en el que resulta imposible la inserción de nuevas unidades de monómero olefínico. En el caso de los elementos más oxofílicos, como el Ti o el Zr, el segundo modo de coordinación resulta mucho más favorable, y la inserción del monómero polar implica con frecuencia el envenenamiento irreversible del catalizador. Sin embargo, la formación de enolatos no supone una complicación importante para los catalizadores basados en Ni o Pd, ya que la interconversión entre ambas formas de coordinación de los enolatos es perfectamente reversible,<sup>[96]</sup> y con frecuencia resulta más favorable la forma enlazada a través del átomo de carbono. Esta última afirmación se cumple en especial en lo que se refiere a los enolatos de éster<sup>[97]</sup> que estarían implicados en la copolimerización de acrilatos. A pesar de ello, la introducción de grupos polares en la cadena en crecimiento puede representar una seria dificultad incluso para estos elementos, ya que estos grupos pueden interaccionar con el centro metálico dificultando el acceso de los comonómeros. En el apartado anterior se ha discutido el mecanismo de copolimerización de acrilatos y  $\alpha$ -olefinas catalizada por complejos  $\alpha$ -diimina de paladio, en el que los complejos quelato (**XIV**) que se forman por la interacción del carboxilato con el centro metálico tienen un papel esencial.<sup>[87]</sup> Brookhart ha observado también la formación de especies quelatadas semejantes (**XXIV**) al hacer reaccionar alquilos catiónicos de Ni y Pd con acetato de vinilo.<sup>[89]</sup> En el esquema 26 se comparan las estructuras de estos complejos quelato. Como

se muestra en el mismo esquema, la reacción de propagación de la cadena polímera desde estos intermedios requiere el desplazamiento de la interacción donadora por una unidad del monómero. Este proceso corresponde a un equilibrio químico, que a la temperatura ambiental se encuentra muy desplazado hacia la izquierda.



Esquema 26

La considerable estabilidad termodinámica de los intermedios quelato ralentiza de manera significativa el proceso de copolimerización de etileno y acrilato de metilo, pero no basta para detener por sí sola el proceso catalítico. El valor de la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) correspondiente al quelato de acrilato de metilo no difiere mucho del que se observa para el acetato de vinilo, lo que indica que la apertura del quelato no puede ser enteramente responsable de que este comonómero no sea incorporado por el catalizador de paladio. No obstante, la formación de especies quelato podría resultar más problemática en el caso de los complejos de níquel. Aunque no se han realizado medidas cuantitativas de la estabilidad de los quelatos para este elemento, los experimentos realizados por Brookhart con acetato de vinilo indican que éstos son cualitativamente mucho más estables y menos reactivos que los de paladio.<sup>[89]</sup>

El método más directo para impedir la formación de anillos quelato consiste en emplear comonómeros especiales en los que el grupo funcional se encuentre bien separado de la función olefínica. Ya se ha mencionado con anterioridad que los catalizadores de níquel de tipo SHOP copolimerizan etileno con  $\alpha$ -olefinas de cadena larga que presentan grupos funcionales en el extremo  $\omega$  de la molécula. Es posible que los norbornenos o triciclanos funcionalizados empleados por Grubbs o Bazán eviten también la formación de intermedios quelato, debido a la rigidez de sus moléculas que impide la aproximación del grupo polar al centro metálico.

El empleo de catalizadores menos electrofílicos, como los complejos neutros fosfinosulfonato o cetoaldiminato, mencionados con anterioridad, también contribuye a reducir el efecto de la coordinación del grupo polar. Los cálculos teóricos realizados por Ziegler indican que el etileno desplaza con mayor facilidad la interacción donadora  $O \rightarrow M$  cuando esta se da en complejos neutros.

### 3. La inserción de alguno de los comonómeros es difícil o no tiene lugar.

La inserción migratoria de olefina constituye la etapa clave merced a la cual se propaga la cadena polímera. Este proceso puede ser visto como un ataque nucleofílico intramolecular del ligando alquílico, al que la polarización del enlace M-C presta una cierta carga negativa, sobre el monómero, que presenta carga parcial positiva (Fig. 16). El proceso resulta tanto más favorable cuanto más acentuada sea dicha separación de carga.

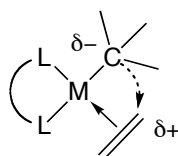


Figura 16

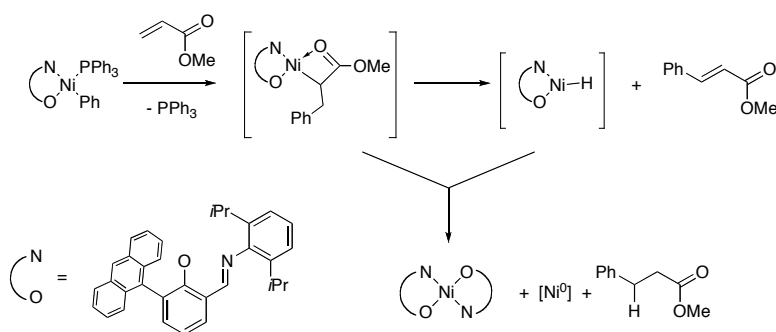
Los monómeros que presentan grupos donadores de electrones, como pueden ser las enaminas o los éteres vinílicos, no son proclives a la inserción migratoria y por tanto resultan poco reactivos en reacciones de copolimerización. El impedimento estérico en la olefina tiende también a disminuir la velocidad de la inserción migratoria. Estas consideraciones se muestran de acuerdo con que la inserción de acrilato de metilo o del cloruro de vinilo<sup>[98, 99]</sup> ocurra con mayor rapidez que la del etileno, y a su vez éste lo haga más fácilmente que las  $\alpha$ -olefinas. Sin embargo, si se considera que el etileno se coordina con mayor facilidad que otras olefinas (en especial las que portan grupos atractores de electrones), se comprende que este monómero resulte mucho más reactivo que los demás, lo cual limita la cantidad de comonómeros polares que es posible incorporar en el polietileno. Una salida para esta situación consiste en sustituir el etileno por otra olefina apolar menos reactiva, como, por ejemplo, el hexeno.

La inserción 2,1 de monómeros funcionalizados conduce a especies que presentan un grupo electronegativo en la posición  $\alpha$  de la cadena polímera en crecimiento. Un ejemplo de ello es la reacción de inserción de acetato de vinilo que se muestra en el esquema 26.

Además de contribuir a la formación de especies quelato, la presencia del grupo atractor de electrones disminuye el carácter nucleófilo del átomo de carbono  $\alpha$ , y así el siguiente paso de inserción resulta mucho más difícil y desfavorable. Los estudios realizados por Brookhart sugieren que la causa más probable de la incapacidad de los catalizadores de paladio para copolimerizar el acetato de vinilo reside precisamente en este efecto. Afortunadamente, la isomerización de cadena que tiene lugar tras la inserción de acrilato de vinilo, y que origina el quelato de seis miembros, permite al centro metálico alejarse del grupo polar, y de este modo la barrera de inserción no se ve afectada por la presencia de este último.

#### 4. Desactivación del catalizador.

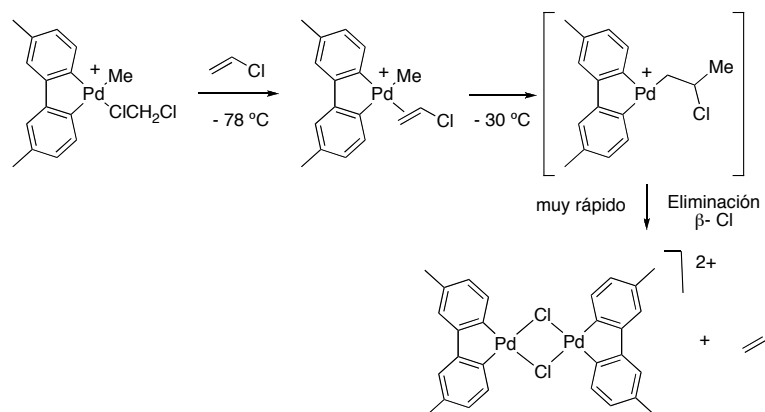
La presencia de grupos funcionales reactivos en la cadena alquílica que se enlaza al catalizador complica el comportamiento químico de ésta y puede dar lugar a procesos que terminen en la desactivación irreversible del catalizador. Por ejemplo, Grubbs<sup>[51]</sup> ha encontrado que la reacción de los complejos de níquel salicilaldiminato con acrilato de metilo conduce a la formación de níquel metálico y de complejos bis-ligando catalíticamente inactivos. Por medio de experimentos de marcaje isotópico, se ha determinado que el proceso de descomposición implica la descomposición del producto de inserción a través de una etapa de eliminación de hidrógeno  $\beta$  (Esq. 27)



**Esquema 27.**

Sin embargo, el curso más habitual para la desactivación del catalizador en presencia de grupos funcionales lo constituye la eliminación de dicho grupo desde la posición  $\beta$ . El ejemplo más característico es la eliminación de cloro que se da al intentar llevar a cabo copolimerizaciones con cloruro de vinilo. Jordan ha investigado la reacción en detalle, empleando para ello complejos de paladio con ligandos bipyridilo.<sup>[99]</sup> Como se muestra en el esquema siguiente (Esq. 28), la inserción de la olefina halogenadas va seguida de la

reacción de eliminación de halógeno  $\beta$ , que concluye con la formación de complejos halogenados inactivos. De manera semejante, Brookhart ha establecido que los productos resultantes de la reacción de los complejos de  $(\alpha\text{-diimina})\text{M}(\text{Me})\text{Cl}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$ ) se descomponen a través de reacción de eliminación  $\beta$  de acetato.



**Esquema 28.**

Una manera de evitar los procesos de abstracción de átomos desde la posición  $\beta$  consiste en seleccionar monómeros cuyos grupos funcionales presenten sólo una reactividad moderada. Por ejemplo, los complejos de  $\alpha$ -diimina copolimerizan el etileno con éteres vinílicos como el acetal de la acroleína,<sup>[100]</sup> pero la reacción se ve limitada por un proceso de eliminación  $\beta$  de alcóxido, que conduce a la generación de especies alílicas inactivas. Sin embargo, recientemente Jordan ha demostrado que este proceso puede ser reducido o eliminado, si la función OR se sustituye por grupos silóxido voluminosos.<sup>[101]</sup>

## 5. Competencia de procesos de polimerización radicalarios.

Numerosos monómeros polares, como los acrilatos o los metacrilatos experimentan con facilidad procesos de polimerización radicalaria. En general, estos procesos no resultan deseables, ya que conducen a la homopolimerización del comonómero, y no a su copolimerización con el monómero apolar.<sup>[102]</sup> Algunos complejos neutros de paladio (Fig. 17), tales como el pirrol(imina) **XXV**,<sup>[103]</sup> o el salicilaldiminato **XXVI**<sup>[104]</sup> se comportan como iniciadores de la polimerización de acrilatos a través de mecanismos radicalarios. Estos procesos de homopolimerización resultan inhibidos por la adición de radicales libres estables, como el galvinoxyl (Fig. 17), que reaccionan con los radicales libres, deteniendo de

este modo el proceso de propagación. La observación de este efecto constituye en sí misma una prueba de la existencia de un mecanismo de polimerización por radicales libres.

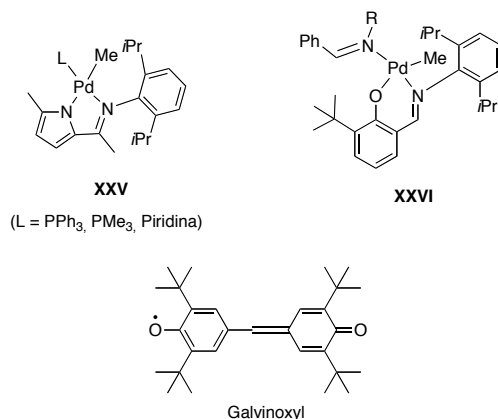


Figura 17

## V. Conclusión

A modo de conclusión podemos decir que la solución al problema de la copolimerización controlada de olefinas polares y apolares quizá se encuentra cercana y seguramente se encuentra en el perfeccionamiento o en la combinación de las técnicas que hemos discutido. La clave reside en el diseño de un catalizador que reúna las características adecuadas para llevar a cabo este tipo de copolimerización:

- (i) Una buena tendencia a la propagación en la polimerización del etileno (o  $\alpha$ -olefina), con una barrera de inserción migratoria baja para este monómero.
- (ii) La incorporación del monómero polar en la cadena de polímero es viable únicamente si el catalizador es tolerante frente a la función polar (envenenamiento). Además la complejación  $\pi$  de este monómero tiene que ser favorecida sobre la coordinación  $\sigma$  y la barrera de inserción no tiene que ser demasiado alta.
- (iii) La velocidad de inserción del monómero polar tiene que ser cercana a la del etileno.
- (iv) La tendencia del catalizador a experimentar procesos secundarios como la formación de un quelato con el monómero polar o la eliminación  $\beta$  de un producto orgánico, debe ser débil.

Excepto en el caso de catalizadores monocomponentes como los neutros de Grubbs o de Brookhart, para el diseño del catalizador es conveniente considerar sus dos partes, el precatalizador y el cocatalizador:

#### *Los precatalizadores*

Hemos visto a lo largo de esta discusión el precatalizador tiene un papel clave en la polimerización, sus componentes, el metal de transición así como el ligando que le soporta determinan el resultado de la reacción de polimerización – en general de cualquier proceso catalítico – ya que define la estructura estérica y electrónica del centro activo donde ocurre la polimerización. En la copolimerización de olefinas polares y apolares hemos de encontrar la buena combinación ligando metal para obtener una especie a medio camino entre el complejo neutro tolerante pero poco activo y el complejo catiónico muy activo pero poco tolerante.

#### *Los cocatalizadores*

Los cocatalizadores, usualmente compuestos organometálicos del grupo principal, han desempeñado también un papel importante en la revolución de los catalizadores de centro único. Hemos visto que el descubrimiento de nuevos y más eficientes cocatalizadores, como por ejemplo el MAO, ha contribuido a la comprensión de los fundamentos de las reacciones así que al avance tecnológico del campo. Numerosos trabajos indican que el cocatalizador tiene una influencia capital sobre la actividad catalítica, la estabilidad, el perfil cinético de la polimerización así que en la calidad (peso molecular, ramificación, estereoregularidad...) del polímero producido. Desde el punto de vista económico, el coste de los cocatalizadores es muchas veces mayor que el de los precatalizadores, por lo que el desarrollo de nuevos cocatalizadores con altas prestaciones y menores costes es de suma importancia. Además desde el punto de vista de la copolimerización de olefinas polares y apolares, un cocatalizador adecuado podría contribuir al éxito de un catalizador por su neutralidad frente a agentes polares o por el contrario por su reactividad, actuando como agente enmascarador del comonómero polar. Esta última capacidad sugiere la posibilidad de que el cocatalizador desempeñe un papel activo de gran importancia, actuando de manera cooperativa con el catalizador.

## VI. Bibliografía

- [1] a) The Paleontological Research Institution, en *History of Oil*, Ithaca, **2005**; b) Benjamin Silliman Jr. en *Dictionary of American Biography Base Set.*, (Ed.: American Council of Learned Societies); c) D. Yergin, *The Prize: The Epic Quest for Oil, Money, and Power*, **1991**; d) R. W. Hidy, M. E. Hidy, *Pioneering in Big Business, 1882-1911: History of Standard Oil Company*, New Jersey, **1955**.
- [2] H. F. Mark, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 12, 3 ed., John Wiley & Sons, **2004**.
- [3] *Digest of Polymer Developments*, Vol. 95, STR, Enfield, **2000**.
- [4] a) H. Staudinger, *Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen, Kautschak und Cellulose*, Springer-Verlag, Berlin, **1932**; b) H. Staudinger, *Makromolekulare Chemie und Biologie (Macromolecular chemistry and biology)*, Wepf & Co, Basel, **1947**; c) H. Staudinger, *Trans. Faraday Soc.*, **1933**, 29, 18; d) H. Staudinger, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **1920**, 53, 1073.
- [5] N. Maraschin, en *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 2, 3 ed. (Ed.: H. F. Mark), John Wiley and Sons, **2004**, p. 412.
- [6] E. W. Fawcett, R. O. Gibson, M. W. Perrin, J. G. Paton, E. G. Williams, GB 471590, **1937**, I. C. I. Ltd., (Great Britain)
- [7] a) K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **1964**, 76, 545 ; b) K. Ziegler, E. Holzklamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **1955**, 67, 541; c) K. Ziegler, H. Breil, E. Holzklamp, H. Martin, 973626, **1953**, D. Patentamt, (Germany); d) G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzinger, *Ziegler Catalysts (Recent Scientific Innovations and Technological Improvements)*, Springer-Verlag, **1995**.
- [8] K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **1952**, 64, 323
- [9] a) J. Hertzog, R. Schonbach, *Monatsch. Chem.*, **1912**, 33, 677; b) E. Bamberger, F. Techirner, *Ber.*, **1900**, 33, 955; c) H. Von Fechman, *Ber.*, **1898**, 31, 2643.
- [10] J.-C. Wasilke, J. W. Ziller, G. C. Bazan, *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, 347, 405.
- [11] A. R. Padwa, *Progress in Polymer Science*, **1989**, 14, 811.
- [12] Y. Wu, E. McBride, en *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 2, 3 ed. (Ed.: H. F. Mark), John Wiley and Sons, **2004**, p. 482.
- [13] J. P. Hogan, R. L. Banks, US 2825721, **1958**, P. P. Co., (USA)
- [14] E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, A. Zecchina, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 115.
- [15] a) P. Cosee, A. J. Arlman, *J. Catal.*, **1964**, 3, 99; b) A. J. Arlman, *J. Catal.*, **1964**, 3, 89; P. Cosee, *J. Catal.*, **1964**, 3, 80.
- [16] a) J. D. Dunitz, L. E. Orgel, A. Rich, *Acta Crystallographica*, **1956**, 9, 373; b) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2125; c) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 632; d) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, 168, 1039.
- [17] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 5072.



- [18] G. Natta, G. Mazlanti, U. Giawixi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 2975
- [19] G. Wilkinson, P. L. Pauson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 1011.
- [20] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 81.
- [21] a) K. H. Reichert, K. R. Meyer, *Makromol. Chem.*, **1973**, 169, 163; b) W. P. Long, D. S. Breslow, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1975**, 1975, 463.
- [22] a) A. Anderson, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.*, **1976**, 88, 689; b) H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1980**, 19, 390.
- [23] a) W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem. Rapid Com.*, **1983**, 4, 417; b) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **1980**, 18, 99.
- [24] a) J. A. Ewen, en *Catalytic Polymerisation of Olefins, Studies in Surface Science and Catalyst* (Ed.: Elsevier), Keii, T.; Soga, K., New York, **1986**, pp. 271; b) J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 6355.
- [25] a) F. Wild, M. Wasiucionek, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 288, 63; b) F. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 232, 233.
- [26] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1985**, 24, 507.
- [27] G. W. Coates, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1223.
- [28] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 2587.
- [29] P. J. Shapiro, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, W. D. Cotter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 4623.
- [30] J. Okuda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 12, 2367; J. Okuda, *Chem. Ber.*, **1990**, 123, 1649.
- [31] S. Y. Lai, J. R. Wilson, G. W. Knight, J. C. Stevens, P. Chum, US patent: WO 9308221, **1993**, D. C. Co., (USA)
- [32] L. S. Boffa, B. M. Novak, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1479
- [33] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6414.
- [34] W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 235.
- [35] a) P. W. Jolly, en *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 8* (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, p. 649; b) P. W. Jolly, *The Organic Chemistry of Nickel, Vol. II*, Academic Press, New York, **1975**.
- [36] D. Vogt, en *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallics Compounds, Vol. 1* (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, **2002**, p. 245.
- [37] J. Cámpora, en *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 8, III ed.* (Ed.: A. Canty), Elsevier, Oxford, **2006**.
- [38] a) U. Klabunde, 4716205, **1987**, U. S. Patent; b) U. Klabunde, R. Mulhaupt, T. Herskovitz, A. H. Janowicz, J. Calabrese, S. D. Ittel, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1987**, 25, 1989; c) U. Klabunde, S. D. Ittel, *J. Mol. Catal. A*, **1987**, 41, 123.
- [39] D. P. Gates, S. A. Svejda, E. Oñate, C. M. Killian, L. K. Johnson, P. S. White, M. Brookhart, *Macromolecules*, **2000**, 33, 2320.

- [40] a) S. A. Svejda, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10634; b) M. Leatherman, S. Svejda, L. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 3068; c) D. J. Tempel, L. K. Johnson, R. L. Huff, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 6686.
- [41] L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 267.
- [42] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4049.
- [43] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.*, **1998**, 849.
- [44] S. Mecking, A. Held, F. M. Bauers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 544.
- [45] M. Brookhart, L. K. Johnson, C. M. Killian, S. D. Arthur, J. Feldman, E. F. McCord, S. J. McLain, K. A. Kreutzer, A. M. A. Bennett, E. B. Coughlin, S. D. Ittel, A. Parthasarathy, D. J. Tempel, WO9623010 **1995**, P. Application,
- [46] A. Held, F. Weiss, S. Mecking, *Polym. Prepr.*, **2001**, *42*, 466
- [47] A. Tomov, K. Kurtev, *J. Mol. Catal. A.*, **1995**, *103*, 95; R. Soula, J. P. Broyer, M. F. Llauro, A. Tomov, R. Spitz, J. Clavierie, X. Drujon, J. Malinge, T. Saudemont, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 2438.
- [48] V. C. Gibson, A. Tomov, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.*, **2001**, 719.
- [49] V. C. Gibson, A. Tomov, *Chem. Comm.*, **2001**, 1964.
- [50] a) C. Wang, S. Friedrich, T. R. Younkin, R. T. Li, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, M. W. Day, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3149; b) T. R. Younkin, E. F. Connor, J. I. Henderson, S. K. Friedrich, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, *Science*, **2000**, *287*, 460.
- [51] E. F. Connor, T. R. Younkin, J. I. Henderson, A. W. Waltman, R. H. Grubbs, *Chem. Comm.*, **2003**, 2272.
- [52] M. A. Zuideveld, P. Wehrmann, C. R hr, S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 869.
- [53] a) B. Korthals, I. Göttker-Schnetmann, S. Mecking, *Organometallics*, **2007**, *26*, 1311; b) I. Göttker-Schnetmann, P. Wehrmann, C. Röhr, S. Mecking, *Organometallics*, **2007**, *26*, 2348; c) F. M. Bauers, S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 3020.
- [54] Connor, Grubbs, *J. Polym. Chem.*, **2002**, *40*, 2842.
- [55] a) J. C. Jenkins, M. Brookhart, *Organometallics*, **2003**, *22*, 250; b) F. A. Hicks, M. Brookhart, *Organometallics*, **2001**, *20*, 3217.
- [56] F. A. Hicks, J. C. Jenkins, M. Brookhart, *Organometallics*, **2003**, *22*, 3533.
- [57] Z. J. A. Komon, X. Bu, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1830.
- [58] Y. H. Kim, T. H. Kim, B. Y. Lee, D. Woodmansee, X. Bu, G. C. Bazan, *Organometallics*, **2002**, *21*, 3082.
- [59] S. J. Diamanti, P. Ghosh, F. Shimizu, G. C. Bazan, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 9731.
- [60] Y. Chen, B. M. Boardman, G. Wu, G. C. Bazan, *J. Organomet. Chem*, **2007**, *692*, 4745.
- [61] a) K. Matyjaszewski, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 3095; K. Matyjaszewski, b) T. E. Patten, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 901; c) K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 2921.
- [62] E. Khosravi, en *Handbook of Metathesis*, Vol. 3 (Ed.: R. H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, p. 72.

- [63] G. Black, D. Maher, W. Risse, en *Handbook of Metathesis, Vol. 3* (Ed.: R. H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, p. 2.
- [64] a) J. E. Schwendeman, A. C. Church, K. B. Wagener, *Adv. Synth. Cat.*, **2002**, *344*, 597; b) S. E. Lehman Jr, K. B. Wagener, L. S. Baugh, S. P. Rucker, D. N. Schulz, M. Varma-Nair, E. Berluche, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 2643.
- [65] a) S. Collins, D. G. Ward, K. H. Suddaby, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 7222; b) Y. Li, D. G. Ward, S. S. Reddy, S. Collins, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1875.
- [66] a) H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 4908; b) H. Yasuda, H. Yamamoto, M. Yamashita, K. Yokota, A. Nakamura, S. Miyake, Y. Kai, N. Kanehisa, *Macromolecules* **1993**, *26*, 7134.
- [67] J. Jin, E. Y. X. Chen, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2002**, *203*, 2329.
- [68] a) C. Bianchini, A. Meli., *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *225*, 35; b) E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 663.
- [69] D. N. Schulz, S. Datta, R. M. Waymouth, en *Functional Polymers Modern Synthetic Methods and Novel Structures Vol. 704(Functional Polymers) ACS Symposium Series* (Eds.: A. O. Patil, D. N. Schulz, B. M. Novak), Oxford University Press, **1998**, pp. 38.
- [70] T. C. Chung, 4,734,472, **1988**, U. S. Patent, (USA)
- [71] a) K. Hakalaa, B. Löfgrena, T. Helajab, *Eur. Polym. J.*, **1998**, *34*, 1093; b) P. Aaltonen, B. Löfgren, *Eur. Polym. J.*, **1998**, *33*, 1187.
- [72] a) S. Fernandes, J. R. Ascenso, P. T. Gomes, S. I. Costa, L. C. Silva, J. C. W. Chien, M. M. Marques, *Polym. Int.*, **2005**, *54*, 249; b) M. M. Marques, S. Fernandes, S. G. Correia, S. Carço, P. T. Gomes, A. R. Dias, J. Mano, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Polym. Int.*, **2001**, *50*, 579; c) S. G. Correia, M. M. Marques, J. R. Ascenso, A. F. G. Ribeiro, P. T. Gomes, A. R. Dias, M. Blais, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Macrom. Chem. and Phys.*, **2000**, *201*, 2566; d) M. M. Marques, S. Fernandes, S. G. Correia, J. R. Ascenso, S. Carço, P. T. Gomes, J. Mano, S. G. Pereira, T. Nunes, A. R. Dias, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Macrom. Chem. and Phys.*, **2000**, *201*, 2464; e) S. Fernandes, A. Soares, F. Lemos, M. A. N. D. A. Lemos, J. F. Mano, R. J. Maldanis, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, M. M. Marques, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2005**, *690*, 895.
- [73] a) S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 888; b) Brookhart, Gottfried, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 3085.
- [74] C. S. Popeney, D. H. Camacho, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 10062.
- [75] E. Drent, R. v. Dijk, R. v. Ginkel, B. v. Oort, R. I. Pugh, *Chem. Comm.*, **2002**, 744
- [76] Los cálculos confirman la menor predisposición de los complejos alquílicos Pd-fosfinosulfonato a experimentar la isomerización de cadena, pero sugieren que inserción de etileno en el fragmento Pd-CH(CO<sub>2</sub>R)CH<sub>2</sub>R' presenta una energía de activación muy alta, por lo que la propagación de la cadena implica la formación de un complejo quelato de 5 miembros. Según esto, el polímero debería presentar ramas CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R, en contra de lo observado
- [77] A. Haras, G. D. W. Anderson, A. Michalak, B. Rieger, T. Ziegler, *Organometallics*, **2006**, *25*, 4491.

- [78] a) K. Nozaki, M. Yamashita, T. Kochi, en *ICOMC XXII, Vol. 1*, Zaragoza, **2006**, p. 56; b) T. Kochi, K. Yoshimura, K. Nozaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2006**, 25.
- [79] J. Vela, G. R. Lief, Z. Shen, R. F. Jordan, *Organometallics*, **2007**, 26, 6624.
- [80] Es decir, a presión y temperatura próximas a las ambientales. Sin embargo, parece que estos catalizadores son activos bajo condiciones más enérgicas
- [81] *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **2002**, 86, 320; *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **2002**, 86, 319.
- [82] X.-F. Li, Y.-G. Li, Y.-S. Li, Y.-X. Chen, N.-H. Hu, *Organometallics*, **2005**, 24, 2502.
- [83] A. W. Waltman, T. R. Younkin, R. H. Grubbs, *Organometallics*, **2004**, 23, 5121.
- [84] J. Sun, Y. Shan, Y. Xu, Y. Cui, H. Schumann, M. Hummert, *J. Polym. Sci., Ser. A.*, **2004**, 42, 6071.
- [85] a) R. C. Coffin, S. J. Diamanti, A. Hotta, V. Khanna, E. J. Kramer, G. H. Fredrickson, G. C. Bazan, *Chem. Commun.*, **2007**, 3350; b) S. J. Diamanti, V. Khanna, A. Hotta, R. C. Coffin, D. Yamakawa, E. J. Kramer, G. H. Fredrickson, G. C. Bazan, *macromolecules*, **2006**, 39, 3270.
- [86] A. Michalak, T. Ziegler, *Organometallics*, **2001**, 20, 1521.
- [87] A. Michalak, T. Ziegler, *Organometallics*, **2003**, 22, 2660
- [88] A. Michalak, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 12266.
- [89] B. S. Williams, M. D. Leatherman, S. W. Peter, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 5132
- [90] H. W. Boone, P. S. Atthey, M. J. Mullins, D. Philipp, R. Muller, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 8790.
- [91] F. Wu, S. R. Foley, C. T. Burns, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1841
- [92] a) G. Stojcevic, E. M. Prokopchuk, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690 4349; b) M. J. Szabo, N. M. Galea, A. Michalak, S. Y. Yang, L. F. Groux, W. E. Piers, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127.
- [93] M. J. Szabo, R. F. Jordan, A. Michalak, W. E. Piers, T. Weiss, Y. Sheng-Yong, T. Ziegler, *Organometallics*, **2004**, 23, 5565
- [94] C. Popeney, Z. Guan, *Organometallics*, **2005**, 24, 1145.
- [95] S. Sujith, D. J. Joe, S. J. Na, Y. W. Park, C. H. Choi, B. Y. Lee, *Macromolecules*, **2005**, 38, 10027.
- [96] a) J. Cámpora, C. M. Maya, P. Palma, E. Carmona, E. Gutiérrez, C. Ruiz, C. Graiff, A. Tiripicchio, *Chem. Eur J.*, **2005**, 11, 6889; b) J. Cámpora, C. M. Maya, P. Palma, E. Carmona, E. Gutiérrez-Puebla, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1482.
- [97] J. Cámpora, I. Matas, P. Palma, E. Álvarez, C. Graiff, A. Tiripicchio, *Organometallics* **2007**, 26, 5712.
- [98] M. Kang, A. Sen, L. Zakharov, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12080.
- [99] S. R. Foley, J. Robert A. Stockland, H. Shen, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 4350.
- [100] W. Li, X. Zhang, A. Meetsma, B. Hessen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 12246.
- [101] S. Luo, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 12072.
- [102] C. Elia, S. Elyashiv-Barad, A. Sen, R. Lopez-Fernandez, A. C. Albeniz, P. Espinet, *Organometallics*, **2002**, 20, 4249.

- [103] G. Tian, H. W. Boone, B. M. Novak, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 7656.
- [104] M. Kang, A. Sen, *Organometallics*, **2005**, *14*, 3508.



## CAPÍTULO II

---

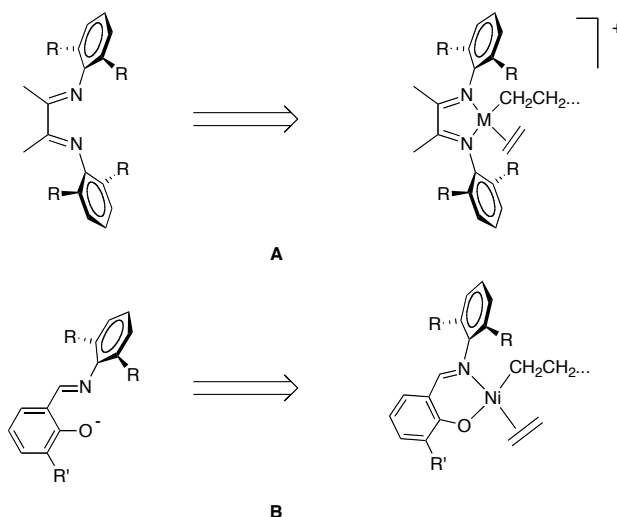
Ligandos *PymNox* y sus complejos de Ni y Pd como catalizadores para la polimerización de etileno y su copolimerización con monómeros polares





## I. Introducción

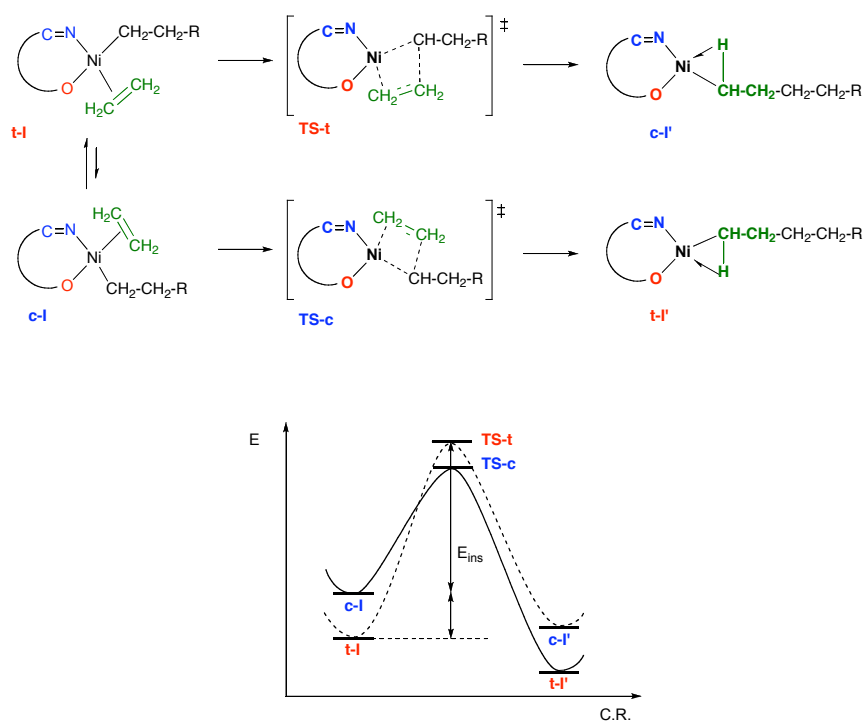
Uno de los aspectos más importantes en el desarrollo de nuevos catalizadores de polimerización de olefinas es el diseño y la síntesis de los ligandos. Los catalizadores que se basan en los elementos del grupo 10 (Ni y Pd) contienen ligandos quelatantes bidentados, que pueden presentar carácter eléctrico neutro o aniónico.<sup>[1]</sup> Ejemplos de ello son los ligandos neutros  $\alpha$ -diimina (A), empleados por Brookhart, y los aniónicos de tipo salicilaldiminato (B), que usó Grubbs. Como se puede observar en la figura 1, los ligandos neutros dan lugar a especies catalíticas catiónicas, en tanto que los aniónicos conducen a catalizadores eléctricamente neutros. La carga eléctrica influye en gran medida en el comportamiento del catalizador. Como se ha visto en el capítulo anterior, la presencia de carga positiva favorece que se alcancen actividades elevadas en la homopolimerización del etileno o las  $\alpha$ -olefinas, pero la especie catalítica catiónica resulta más sensible a la presencia de moléculas polares que los catalizadores neutros, cuyo carácter electrófilo es menos acusado.



**Figura 1**

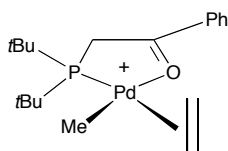
Aparte de la carga eléctrica, los catalizadores desarrollados por Brookhart y Grubbs difieren en su simetría. En tanto que los primeros presentan dos grupos donadores de tipo

imina idénticos, los del segundo tipo contienen dos grupos donadores distintos, una función fenóxido, y otra de tipo imina. La asimetría del ligando tiene un efecto profundo sobre la eficacia catalítica del complejo. Como se muestra en el esquema 1, para cada especie intermedia caben dos posibles configuraciones, las cuales difieren en sus estabilidades relativas. Así, la cadena polímera en crecimiento puede situarse en posición *cis* o *trans* respecto al grupo donador oxigenado. Los cálculos realizados por Ziegler<sup>[2]</sup> (véase Esq. 1) indican que el intermedio catalítico más estable es el que presenta el grupo alquilo en posición *trans* al átomo de oxígeno (intermedio **t-I**), y por tanto constituye el “estado de reposo” del catalizador. Sin embargo, la configuración más estable es también la menos reactiva, encontrándose que la inserción migratoria de la olefina desde el isómero **t-I** una barrera de energía mayor que la que se da en el isómero menos estable (**c-I**). Por tanto, la ruta más favorable para la inserción implica la isomerización desde el estado “de reposo” **t-I** al estado “activo”, **c-I** previa a la etapa de inserción migratoria.



Esquema 1

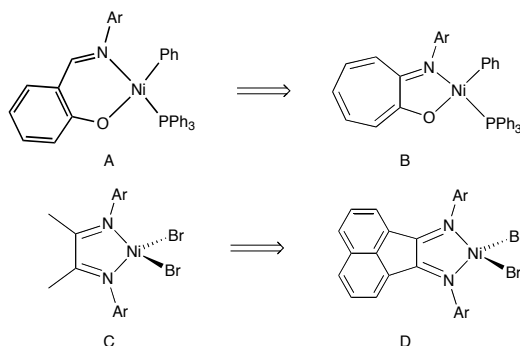
Como este último paso implica la inversión de la configuración del complejo, el producto obtenido presenta de nuevo el grupo alquílico en la posición *trans* al oxígeno. El mecanismo por el que actúa este catalizador no simétrico podría implicar por tanto una etapa de isomerización previa a cada etapa de inserción del monómero. Como se puede ver en el gráfico, la barrera de inserción neta comporta tanto el paso de inserción propiamente dicho, como la etapa previa de isomerización. Esto sugiere que un hipotético ligando quelatante poco simétrico, que presente propiedades donadoras muy diferentes, podría conferir una gran estabilidad a una de las dos posibles configuraciones de la especie catalítica, que encontraría una barrera de energía considerable para la etapa de inserción. Un ejemplo de esta situación es el complejo alquilo-olefina representado en la figura 2. La estabilidad de este complejo, que ha sido aislado y caracterizado, contrasta con la de otras especies de estructura análoga, que son intermedios transitorios en el proceso de polimerización del etileno, y se puede atribuir al efecto estabilizante del ligando P,O. Por el contrario, cuando dicho ligando se encuentre bien compensado, con capacidades donadoras parejas en cada uno de sus lados, la etapa de isomerización geométrica podría tener escasa importancia, o incluso podría no ser necesaria.



**Figura 2**

Otra característica del ligando quelatante que conviene tener en cuenta en el diseño del catalizador de polimerización es el tamaño del anillo metalacíclico que genera. La mayor parte de los catalizadores de polimerización de olefinas de níquel y paladio presentan anillos de cinco miembros, en tanto que los ligandos salicilaldiminato empleados por Grubbs dan origen a anillos de seis miembros. Varios autores han sugerido que la actividad de los catalizadores que presentan sistemas de ligandos rígidos es mayor que las de aquellos en los que el anillo quelato es flexible. Así, por ejemplo, Keim ha observado que los complejos de níquel que presentan ligandos P,O que dan lugar a anillos de 5 miembros son más activos que otros análogos en los que el anillo es de 6 miembros.<sup>[3, 4]</sup> Como una aplicación de este concepto, Brookhart concibió el diseño de los catalizadores de tipo anilintropolona (Fig. 3, B) como una modificación de los complejos de salicilaldiminato de Grubbs (A), en la que el tamaño del anillo quelato se reduce de 6 a 5 miembros.<sup>[5]</sup> Estos ligandos presentan

una actividad superior a la de los catalizadores de Grubbs, si bien presentan tiempos de vida mucho más limitados. En el grupo de los catalizadores basados en ligandos  $\alpha$ -diimina se ha constatado también la influencia de la rigidez del anillo quelatante, ya que los catalizadores que presentan el esqueleto carbonado del acetonafteno (ligandos BIAN, D) presentan actividades significativamente más altas que las de los que derivan de biacetilo (C).



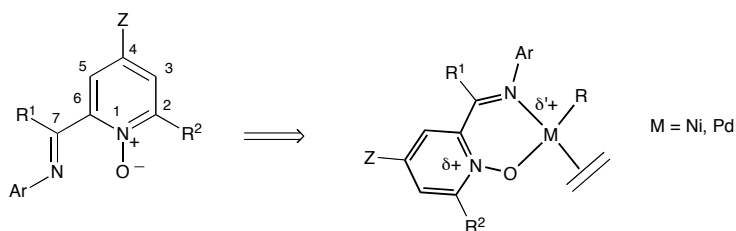
**Figura 3.** Modificaciones que permiten incrementar la rigidez de los ligandos bidentados.

El primer objetivo del trabajo que se describe en este capítulo será la síntesis de una nueva familia de ligandos quelatantes bidentados para su empleo en la preparación de catalizadores de Ni y Pd, que representen una situación intermedia entre los salicilaldiminatos, eléctricamente neutros, y los derivados de las  $\alpha$ -diiminas, de carácter catiónico. Con este fin, hemos modificado el diseño de los primeros, sustituyendo la función aniónica fenolato por un fragmento piridina-*N*-óxido (Fig. 4) a los que, de manera arbitraria, hemos asignado el nombre genérico "PymNox". Como se puede observar en la figura, los ligandos "PymNox", eléctricamente neutros, darán lugar a especies catalíticas catiónicas, si bien la peculiar estructura electrónica de la función *N*-óxido sugiere que la carga eléctrica positiva del complejo se podría deslocalizar de manera parcial sobre el ligando orgánico, confiriendo al catalizador cierto parecido con los sistemas neutros. Además, estos ligandos presentan las siguientes características relevantes para sus aplicaciones en catálisis:

- 1) Son ligandos bidentados, con sendos grupos donadores (imino y *N*-óxido) "duros", de naturaleza no muy dispar.
- 2) A semejanza de los catalizadores de tipo salicilaldiminato, se pueden introducir grupos sustituyentes voluminosos tanto en el nitrógeno de la imina, como en la posición 6 del anillo de piridina.

- 3) Como ocurre con los derivados de  $\alpha$ -diimina, las funciones nitrogenadas pueden ser del tipo aldimina ( $R^1 = H$ ) o cetimina ( $R^1 = CH_3$ ).
- 4) Pueden presentar sustituyentes aceptores o donadores de electrones en el anillo de piridina (Z).

Tras la síntesis de los ligandos, se abordarán de manera sucesiva la preparación de los complejos de coordinación de níquel y paladio, y a continuación el estudio de la actividad catalítica de dichos complejos en la polimerización del etileno y su copolimerización con acrilato de metilo. El estudio se complementará con la preparación de varios tipos de derivados organometálicos, para su estudio como modelos de las especies químicas involucradas en el proceso de polimerización.



**Figura 4**

Los *N*-óxidos aromáticos constituyen un grupo de compuestos dotados de propiedades electrónicas poco comunes. En síntesis orgánica, la reactividad especial de los *N*-óxidos aromáticos ha sido aprovechada en numerosas reacciones que permiten llevar a cabo transformaciones del anillo piridina.<sup>[6-8]</sup> Por otra parte, la química de la coordinación de los *N*-óxidos ha recibido también mucha atención, en especial en lo que se refiere a los elementos de transición *d* más oxofílicos y a los de las series *f*.<sup>[9, 10]</sup> Sin embargo, el uso de *N*-óxidos como ligandos para metales pertenecientes a los últimos grupos de las series *d* resulta menos frecuente, y quizá por esta razón, no han recibido muchas aplicaciones en catálisis homogénea. El objeto de las páginas que siguen será el de proporcionar una visión general de todos estos aspectos de la química de este grupo de compuestos.

## 1. Estructura y propiedades de los N-óxidos heterocíclicos.

### 1.1. Estructura y Enlace.

La interacción covalente N-O en los óxidos de las aminas puede ser descrita como un enlace dativo que implica la transferencia de un par de electrones del átomo de nitrógeno al de oxígeno (estructura **I**). Este flujo electrónico puede ser descrito situando cargas formales positiva en el nitrógeno, y negativa en el oxígeno (estructura **II**).

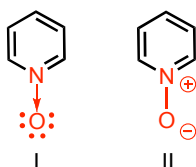


Figura 5

Al contrario de lo que ocurre en los *N*-óxidos de aminas alifáticas, en los que el enlace N-O posee carácter  $\sigma$  puro, en los óxidos de la piridina y otros compuestos heteroaromáticos relacionados (azinas) la función *N*-óxido interacciona con el sistema deslocalizado  $\pi$  del anillo. Las formas mesómeras **III** y **IV** (Fig. 6) describen de manera cualitativa esta interacción, que como se puede observar es ambivalente, ya que el grupo NO puede actuar indistintamente como aceptor o donador electrónico.

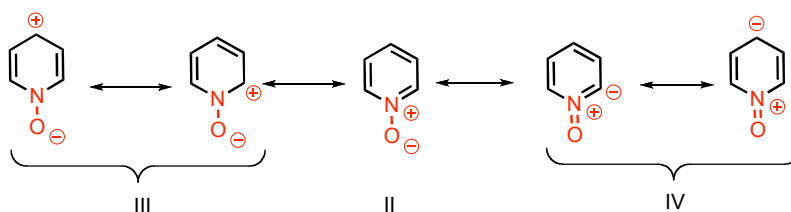


Figura 6. Formas tautómeras de la piridina *N*-óxido

Las formas mesómeras **III** remedan la situación que se da en la propia piridina, y describen la localización de una parte de la densidad electrónica aromática sobre el nitrógeno, más electronegativo que los de carbono, efecto que se ve potenciado por el efecto inductivo del átomo de oxígeno. Por el contrario, las formas **IV** implican la

transferencia de densidad electrónica  $\pi$  desde uno de los pares electrónicos no compartidos ( $2p$ ) del átomo de oxígeno hacia los orbitales  $\pi$  vacíos de la piridina, por lo que el enlace N-O presenta un cierto carácter de enlace doble. Se puede considerar que la molécula de piridina se comporta frente al átomo de oxígeno como donador  $\sigma$  y aceptor  $\pi$ , como se muestra de manera esquemática en la figura 7.

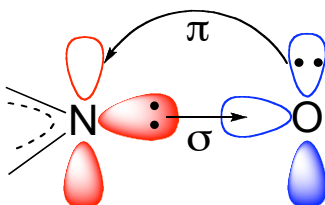


Figura 7

El carácter parcialmente doble del enlace N-O de los *N*-óxidos aromáticos se refleja, por ejemplo, en su momento dipolar.<sup>[11, 12]</sup> Éste es mayor que el de los correspondientes heterociclos, pero la diferencia es mucho menor que la que se da entre las aminas alifáticas y sus correspondientes óxidos, ya que la donación electrónica desde el átomo de oxígeno tiende a compensar la separación de carga en la molécula, como sugieren las formas resonantes **IV**.<sup>[13]</sup> Conclusiones similares se han extraído de numerosos estudios de los *N*-óxidos por espectroscopia IR<sup>[14]</sup> o de RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  y  $^{17}\text{O}$ ),<sup>[15]</sup> concluyendo que el enlace N-O presenta un 15 – 20 % de carácter doble. La presencia de sustituyentes atractores o donadores de electrones modifica esta contribución de manera sustancial. Los aceptores electrónicos favorecen las formas mesómeras **IV**, y tienden por tanto a incrementar el carácter doble del enlace N—O, en tanto que los donadores tienden a aumentar la contribución de las formas **III** en las que dicho enlace presenta carácter sencillo. Estos efectos quedan patentes en la tabla 1.<sup>[16, 17]</sup>

Sustituyente en 4	Orden de enlace $\pi$ <sup>[a]</sup>	Carga en el oxígeno <sup>[a]</sup>	Longitud del N-O <sup>[b]</sup>
Me	0,182	-0,80	1,405 Å
H	0,247	-0,73	1,290 Å
NO <sub>2</sub>	0,312	-0,67	1,280 Å

[a]: Valores deducidos a partir de medidas de resonancia cuadrupolar de  $^{17}\text{O}$ .<sup>[17]</sup>

[b]: Valores deducidos a partir de medidas de difracción de electrones en fase gaseosa.<sup>[16]</sup>

**Tabla 1.** Relación del orden de enlace N-O, su longitud, la carga en el oxígeno y el sustituyente en 4 del anillo de piridina

Directamente relacionada con la longitud del enlace N-O, la aromaticidad de la molécula heterocíclica se ve también afectada por la presencia del *N*-óxido. Las dimensiones de la molécula de piridina *N*-óxido son más regulares que las de la piridina misma (Tab. 2). El cálculo de factores geométricos como el de Bird<sup>[18]</sup> se muestran de acuerdo con una mayor aromaticidad en la molécula del *N*-óxido, consecuencia de la mayor deslocalización electrónica.

	Piridina Difracción de electrones	Piridina <i>N</i> -óxido Difracción de electrones	Piridina <i>N</i> -óxido Difracción de rayos X
N—O		1,290 Å	1,34 Å
N—C	1,340 Å	1,384 Å	1,34 Å
C2—C3	1,394 Å	1,381 Å	1,37 Å
C3—C4	1,394 Å	1,393 Å	1,35 Å
CNC	116,8°	120,9°	120,0°
NC2C3	123,9°	118,0°	120,2°
C2C3C4	118,5°	124,6°	121,0°
C3C4C5	118,3°	114,1°	118,0°

**Tabla 2.** Comparación de la estructura de la piridina y de la piridina *N*-óxido<sup>[19]</sup>

### 1.2. Espectroscopia

Como se ha mencionado con anterioridad, las técnicas espectroscópicas proporcionan valiosas indicaciones acerca de la estructura y la configuración electrónica de los *N*-óxidos aromáticos. En comparación con las moléculas heterocíclicas de las que proceden, los átomos de hidrógeno situados en las posiciones  $\alpha$  y  $\gamma$  respecto al de nitrógeno se encuentran menos desapantallados, en tanto que los protones  $\beta$  apenas presentan cambios. El átomo de oxígeno presenta una fuerte anisotropía magnética, que se manifiesta en desplazamiento a campo bajo de las señales correspondientes a los grupos sustituyentes que se sitúan en sus cercanías. En los espectros de RMN <sup>13</sup>C se aprecian tendencias similares. A pesar de su escasa abundancia, y las dificultades que presenta su observación, se dispone de abundantes datos de RMN de <sup>17</sup>O y <sup>15</sup>N, ya que éstos resultan muy informativos. Las señales de estos núcleos se presentan en amplios intervalos de desplazamiento químico, y se correlacionan bien con los efectos electrónicos de los sustituyentes, por lo que proporcionan una imagen precisa del enlace en la función óxido. La espectroscopia IR proporciona otra herramienta útil para el estudio de los *N*-óxidos. Estas moléculas presentan una absorción característica atribuida a  $\nu(\text{N-O})$  en la región



comprendida entre 1200 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ , cuya frecuencia e intensidad se ve afectada por efecto de los sustituyentes. Como se mencionó con anterioridad, aquellos grupos que retiran densidad electrónica tienden a incrementar el orden de enlace N-O, con el consecuente aumento de la frecuencia de la señal, y lo contrario ocurre con los grupos donadores de electrones. Por ejemplo, la banda  $\nu(\text{NO})$ , que aparece a 1243  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro del *N*-óxido de la piridina se desplaza a 1279  $\text{cm}^{-1}$  en el derivado nitrado 4- $\text{NO}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}$ , pero su frecuencia disminuye hasta 1212  $\text{cm}^{-1}$  cuando el grupo nitro se sustituye por el OMe, debido a la capacidad donadora de este último. Se ha demostrado que existe una correlación lineal entre la frecuencia de esta señal y las constantes de Hammett características de los sustituyentes.<sup>[12, 15]</sup> Esta banda resulta útil también como herramienta de diagnóstico para confirmar la coordinación del *N*-óxido a un metal, que causa un importante descenso de su frecuencia. Sin embargo, la identificación de la banda  $\nu(\text{N-O})$  puede presentar dificultad, ya que aparece en una región espectral muy poblada.

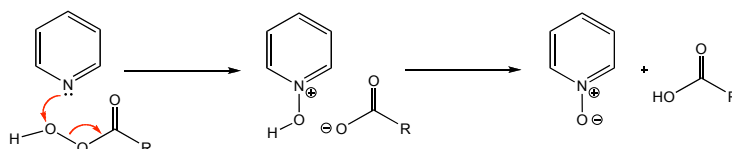
Los espectros UV de los *N*-óxidos de la piridina y sus derivados, registrado en disolventes apolares, presentan una banda de absorción intensa ( $\text{Log } \epsilon > 4$ ) en las proximidades de 260 nm, y otra menos intensa a 350 nm ( $\text{Log } \epsilon > 2$ ), atribuida a una transición  $\pi-\pi^*$ , con un fuerte carácter de transferencia de carga, ya que implica una transición desde un orbital  $\pi$  con fuerte contribución del átomo de oxígeno, a otro más centrado en el anillo heterocíclico.

## 2. Química de los *N*-óxidos heterocíclicos.

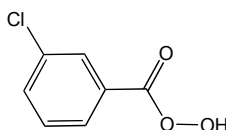
### 2.1. Síntesis

La mayor parte de los *N*-óxidos heteroaromáticos han sido preparados por oxidación directa de los heterociclos nitrogenados de los que proceden, o bien por medio de reacciones de ciclación que conducen de manera directa al producto oxigenado. De estos dos procedimientos, el primero es, con mucho, el más común.

Los agentes más empleados para la oxidación de heterociclos nitrogenados son los ácidos percarboxílicos. El mecanismo de esta reacción se conoce bien. Como se muestra en el esquema 2, implica la transferencia formal de un fragmento  $\text{OH}^+$  al átomo de nitrógeno, para originar el ácido conjugado del *N*-óxido.

**Esquema 2**

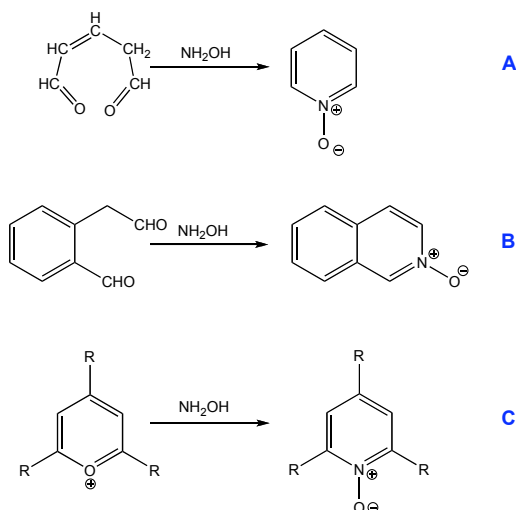
Normalmente, la basicidad del carboxilato es suficientemente alta para liberar la base neutra. El ácido carboxílico más usado para estos fines es el ácido peracético, el cual se genera *in situ* cuando el ácido acético se trata con peróxido de hidrógeno. La reacción se suele llevar a cabo usando el propio ácido acético como disolvente, a temperaturas comprendidas entre 20 y 90°C. No obstante, para la oxidación de compuestos sensibles, resulta más conveniente emplear ácidos percarboxílicos aromáticos, más efectivos y que permiten condiciones de reacción más suaves. El reactivo empleado más ampliamente con este fin es el ácido *m*-cloroperbenzoico (mCPBA) (Figura 8), que presenta la ventaja de ser un sólido cristalino, de fácil manejo, que se encuentra disponible en el comercio.<sup>[20]</sup>

**Figura 8.** Ácido meta-cloroperbenzoico mCPBA

El mCPBA es un reactivo bastante selectivo, y permite llevar a cabo la oxidación del heterociclo en presencia de diversos grupos funcionales, como los epóxidos o los ésteres.<sup>[21]</sup> Cuando la *N*-oxidación resulta difícil, se pueden emplear perácidos más reactivos, como el perfórmico, el permaléico o el pertrifluoroacético. Este último resulta eficaz, por ejemplo, en la oxidación de piridinas halogenadas, como la 2,6-dibromopiridina.<sup>[22]</sup> De manera alternativa, se puede llevar a cabo la oxidación del heterociclo con peróxido de hidrógeno, de manera catalítica. Se conocen numerosos compuestos que pueden catalizar la transferencia de átomos de oxígeno, entre los cuales se pueden citar los complejos de manganeso con ligandos macrocíclicos,<sup>[23]</sup> o el metiltrioxorenio.<sup>[24]</sup>

Existe un buen número de métodos de síntesis de heterociclos que conducen de manera directa a la formación de *N*-óxidos. Estas reacciones son muy variadas y presentan un interés relativo para los objetivos de este trabajo, por lo que aquí sólo se mencionarán

algunos ejemplos. Entre las reacciones más generales de esta clase se encuentra la condensación de compuestos dicarbonílicos con hidroxilamina (Esq. 3, A).<sup>[8]</sup> La reacción admite diversos tipos de sustitución (B), pudiéndose emplear sales de pirilio en lugar del reactivo dicarbonílico (C).<sup>[25]</sup> También los nitroso y los nitrocompuestos aromáticos experimentan reacciones de adición que conducen a la formación de *N*-óxidos heterocíclicos.<sup>[6]</sup>



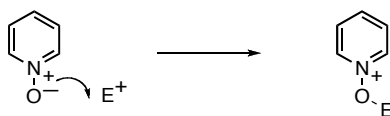
Esquema 3

## 2.2. Propiedades químicas.

### a. Ataque electrofílico en el átomo de oxígeno.

Por su carga parcial negativa, el átomo de oxígeno constituye el punto de ataque principal para los reactivos electrófilos, dando lugar a aductos que pueden ser estables, o evolucionan hacia otros productos (Esq. 4). Así, los *N*-óxidos heterocíclicos presentan cierto carácter básico, y reaccionan con los ácidos fuertes formando sales estables ( $\text{E} = \text{H}^+$ ).<sup>[6-8]</sup> Sin embargo, los  $pK_a$  de sus ácidos conjugados, determinados en agua o en dmsó, indican que estos *N*-óxidos son bases mucho menos fuertes que los heterociclos de los cuales provienen (p. ej,  $pK_a$   $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{OH}^+$ , 0.79;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{H}^+$ , 5), y aún menos que el fenol ( $pK_a$   $\text{PhOH}$  = 9.95), el cual es isoelectrónico con la piridina *N*-óxido.<sup>[26]</sup> La escasa basicidad de los *N*-óxidos heterocíclicos se atribuye a la eficaz solvatación de la molécula neutra en disolventes

polares, ya que los  $pK_a$  medidos en fase gaseosa son parecidos al de las correspondientes bases heterocíclicas.

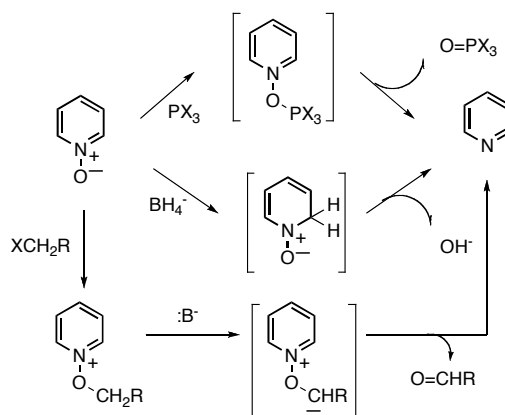


**Esquema 4**

La piridina *N*-óxido y sus análogos actúan como nucleófilos frente a los agentes alquilantes y acilantes, rindiendo las correspondientes sales de *N*-alcoxipiridinio. Los *N*-óxidos forman también aductos estables con diversos ácidos de Lewis, como el  $BF_3$ .

b. Reacciones de desoxigenación.

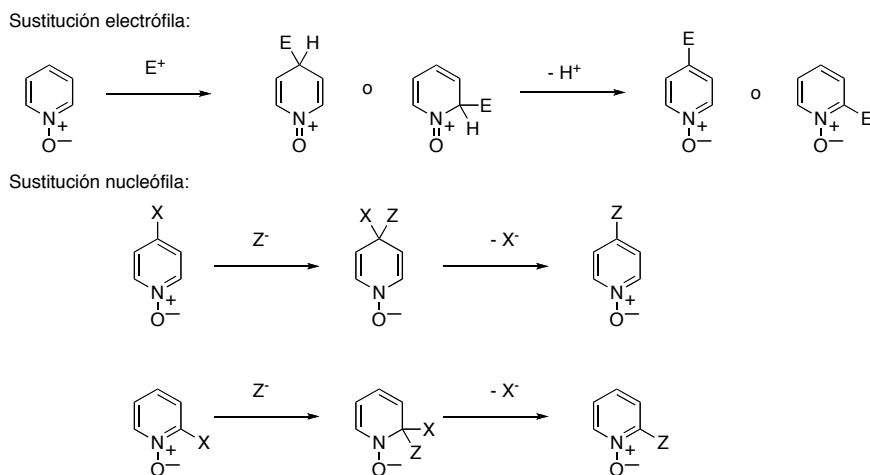
La reacción de los *N*-óxidos heterocíclicos con algunos tipos de nucleófilos transcurre con transferencia del átomo de oxígeno,<sup>[6, 8]</sup> y liberación de la correspondiente base nitrogenada (Esq. 5). El ejemplo más característico es la reacción con fosfinas, fosfitos y otros compuestos de fósforo III. La reacción implica la formación de un aducto intermedio, que luego se descompone dando óxido de fosfina. Otros nucleófilos, como los boranos, o el  $BH_4^-$  atacan la posición  $\alpha$  del anillo, y el aducto resultante se descompone eliminando  $OH^-$ . Se conocen otras muchas reacciones que conducen a la desoxigenación de estos compuestos, como la hidrogenación catalítica, o el tratamiento de las sales de *N*-alcoxipiridinio con bases. Los *N*-óxidos aromáticos son considerablemente más resistentes a la desoxigenación que los óxidos de las aminas alifáticas.



**Esquema 5.** Reacciones de desoxigenación de los *N*-óxidos

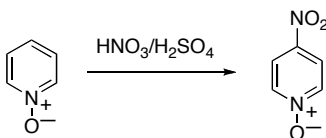
## c. Reacciones de sustitución en el anillo.

En comparación con la piridina y sus análogos, los correspondientes derivados *N*-óxido experimentan una considerable variedad de reacciones de sustitución en el anillo. Por su carácter electrónico ambivalente, el fragmento N-O activa las posiciones  $\alpha$  y  $\gamma$  para las reacciones de sustitución tanto con reactivos electrófilos como nucleófilos (Esq. 6).



Esquema 6

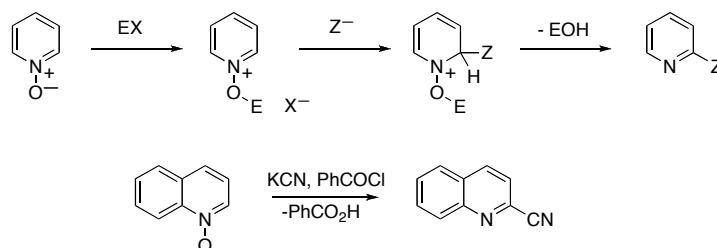
La nitración constituye una de las reacciones de sustitución electrófila más características de los *N*-óxidos, y también de las más útiles, pues tiene lugar bajo condiciones mucho más suaves que en los correspondientes heterociclos (Esq. 7). Se estima que la nitración de la piridina *N*-óxido con  $\text{HNO}_3$  fumante en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  transcurre unas  $10^4$  veces más rápidamente que la del benceno.<sup>[27]</sup>



Esquema 7

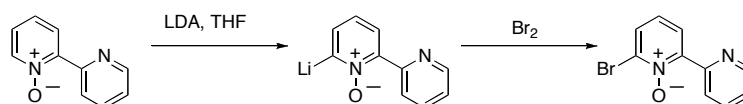
Las reacciones de sustitución en los *N*-óxidos de la piridina y otras azinas no presenta grandes diferencias con las reacciones análogas que experimentan también las

correspondientes bases libres, si bien procede con mayor facilidad, en especial si el átomo de oxígeno se ve previamente activado por ataque electrófilo. En estos casos puede tener lugar una reacción de sustitución nucleófila "desoxigenativa" (Esq. 8). Este mecanismo constituye la base de algunas aplicaciones interesantes de los *N*-óxidos en síntesis, como reacción de cianación de Reissert-Henze.



Esquema 8

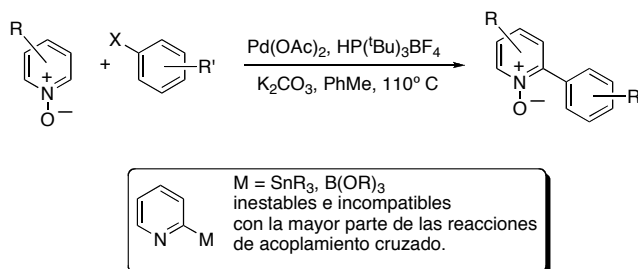
En ocasiones, las reacciones de sustitución nucleófila pueden competir con la desprotonación o metalación de la posición  $\alpha$  del *N*-óxido. La reacción de metalación en 2 tiene lugar de manera selectiva cuando se utilizan reactivos básicos y poco nucleófilos (p. ej., diisopropilamido de litio, o la sal de litio de la 2,2',6,6'-tetrametilpiperidina). Los derivados organometálicos resultantes son muy útiles desde el punto de vista sintético, ya que reaccionan con electrófilos muy diversos. Este procedimiento permite obtener con facilidad derivados halogenados (Esq. 9).<sup>[28]</sup>



Esquema 9

La elevada reactividad de los protones en posición  $\alpha$  de los *N*-óxidos proporciona la oportunidad de desarrollar reacciones catalíticas de acoplamiento cruzado de estas sustancias con haluros arílicos (Esq. 10).<sup>[29]</sup> Se trata de una metodología de gran valor en síntesis, ya que las reacciones de acoplamiento cruzado más clásicas, como la de Stille o la de Suzuki que emplean derivados organometálicos de 2-piridilo (estannanos o boranos, respectivamente) son difíciles y presentan bajos rendimientos debido a la baja estabilidad

térmica de esos reactivos.<sup>[30]</sup> Otra de las ventajas del método descrito en el Esquema 10 es que se emplea directamente el *N*-óxido, sin necesidad de transformarlo previamente en un derivado organometálico. Aunque no se conoce en detalle el mecanismo de esta reacción, éste implica probablemente la paladación del *N*-óxido en su posición  $\alpha$ , seguido de una etapa de eliminación reductora.

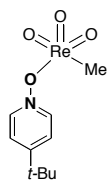


**Esquema 10**

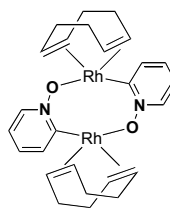
### 3. Química de la coordinación de los *N*-óxidos.

#### 3.1. Estructura y enlace.

Los *N*-óxidos aromáticos forman con facilidad complejos de coordinación con todos los elementos metálicos. Estos compuestos han sido objeto de numerosos estudios, en especial durante las décadas de 1960 y 1970, que han sido recogidos en varias revisiones bibliográficas.<sup>[10, 12, 31]</sup> El uso de los *N*-óxidos como ligandos es menos frecuente en Química Organometálica. Los trabajos más clásicos en este campo se refieren a la preparación y propiedades espectroscópicas de complejos de platino con ligandos olefina y carbonilo,<sup>[32]</sup> revisados por Orchin en 1968. Desde entonces, se han preparado varios ejemplos más de complejos carbonílicos<sup>[32-35]</sup> o de olefina,<sup>[36]</sup> pero los que contienen simultáneamente ligandos *N*-óxido y enlaces  $\sigma$  metal-carbono son mucho menos frecuentes, y tan solo se han caracterizado estructuralmente dos compuestos, **V**<sup>[37]</sup> y **VI**.<sup>[38]</sup>



V



VI

En sus complejos, los *N*-óxidos actúan de manera invariable como donadores  $\sigma$ , enlazándose al centro metálico a través del átomo de oxígeno. En la mayor parte de los casos, la coordinación es terminal, aunque se conocen algunos complejos binucleares en los que el *N*-óxido actúa como ligando puente, cediendo un par electrónico a cada centro metálico. Aunque los *N*-óxidos aromáticos son isoelectrónicos con los fenolatos, no presentan como estos últimos tendencia a formar complejos  $\pi$ , en los que la coordinación se establece a través del sistema electrónico del anillo aromático.<sup>[39]</sup>

En muchos de los estudios publicados sobre los complejos de los *N*-óxidos heteroaromáticos, se dedica una atención especial al efecto de la coordinación sobre la estructura electrónica del ligando. Si se considera la descripción del ligando en términos de formas mesómeras que se representa en la figura 6, se puede concluir que en sus complejos podrían darse dos situaciones extremas, en las que el átomo de oxígeno presentaría una hibridación de tipo  $sp^3$  (**VII**) o bien  $sp^2$  (**VIII**), en función de los efectos electrónicos de los sustituyentes presentes en el ligando (Z), y del fragmento metálico. A su vez, en esta descripción se encuentran implícitas diferencias significativas en cuanto a la capacidad donadora del ligando hacia el metal, ya que la estructura **VII** deriva de las formas mesómeras **II** y **III**, en las que el átomo de oxígeno porta una carga negativa, en tanto que la fórmula **VIII** se relaciona con **IV**, en la que el átomo de oxígeno es eléctricamente neutro, y el enlace con el metal tendría características puramente dativas. Estos efectos pueden presentar gran importancia en el contexto del presente trabajo, ya que la capacidad donadora de electrones del ligando incide de manera directa sobre la capacidad de los complejos para catalizar la polimerización de olefinas.

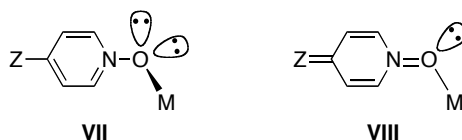
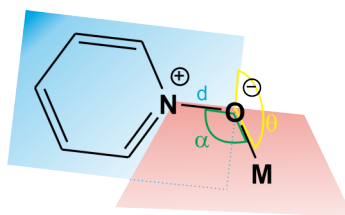


Figura 9



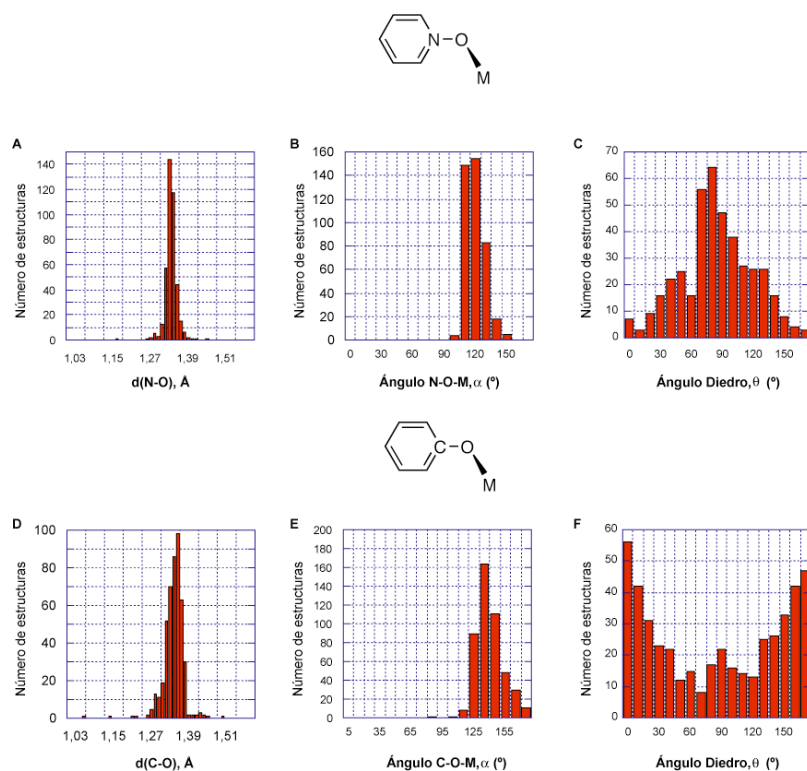
Entre los parámetros moleculares que cabría esperar se viesan más afectados por los efectos electrónicos, se cuentan la distancia N-O ( $d$ ), el ángulo formado por los átomos de nitrógeno, oxígeno, y el centro metálico ( $\alpha$ ), y el ángulo diedro determinado por los planos que contienen al anillo heterocíclico y a la unidad N-O-M ( $\theta$ ). Estos tres parámetros se representan en la figura 10. Así, para la forma mesómera **VII**, el ángulo  $\alpha$  tomará un valor próximo al tetraédrico ( $108^\circ$ ), la distancia  $d$  corresponderá a la del enlace sencillo N-O (aprox.  $1.36 \text{ \AA}$ ), en tanto que el carácter sencillo de este enlace permite al ángulo  $\theta$  tomar cualquier valor. Para un complejo descrito por la fórmula **VIII**, los valores de  $\alpha$  y  $d$  serían  $120^\circ$  y  $1.22 \text{ \AA}$ , mientras que el anillo heterocíclico y el fragmento NOM serían coplanares ( $\theta = 0$  o  $180^\circ$ ).



**Figura 10.** Parámetros  $d$ ,  $\alpha$  y  $\theta$  en los complejos de *N*-óxido

En las revisiones citadas con anterioridad,<sup>[9, 10, 31]</sup> se recogen ejemplos de complejos que presentan valores  $\alpha$  comprendidos entre  $108^\circ$  y  $135^\circ$ , pero en su mayor parte situados en torno a  $120^\circ$ , lo que sugiere que la hibridación del átomo de oxígeno es predominantemente de tipo  $sp^2$ . Sin embargo, esta conclusión no está de acuerdo con los valores de la distancia  $d$ , que con frecuencia se encuentra en torno a  $1.33 \text{ \AA}$ , ni del ángulo diedro  $\theta$ , que muy raramente alcanza la disposición coplanar, situándose con frecuencia en las proximidades de  $90^\circ$ . En su revisión sobre los complejos de Pt con el *N*-óxido de la piridina,<sup>[31]</sup> Orchin justifica este valor de  $\theta$ , como resultado de interacciones orbitales y estéricas desfavorables entre ambos fragmentos, que causan el giro del anillo de piridina respecto al enlace N-O, sin que se altere la hibridación  $sp^2$  del átomo de oxígeno. Desde la época en la que fueron publicados estos comentarios (1968), no nos consta que hayan aparecido en la bibliografía nuevas interpretaciones acerca del enlace en los complejos de *N*-óxidos. En este largo período de tiempo, se ha descrito un gran número de estructuras cristalinas que incorporan este tipo de ligando, por lo que hemos realizado un estudio de la variación de los parámetros  $\alpha$ ,  $d$  y  $\theta$  en complejos que incorporan ligandos *N*-óxido sencillos (es decir, en modo de coordinación terminal, y no quelatantes), sobre la base de 413

registros contenidos en la Base de Datos Cristalográfica de Cambridge.<sup>[40]</sup> De manera complementaria, hemos realizado un estudio similar sobre una muestra compuesta por 464 estructuras cristalinas de complejos que presentan ligandos fenolato sencillos (en el mismo sentido expresado con anterioridad), y carentes de sustituyentes voluminosos en las posiciones *orto*. Estos datos se recogen, en forma de diagramas de barras, en la figura 11.



**Figura 11.** Variación de los parámetros  $d$ ,  $\alpha$  y  $\theta$  en las estructuras cristalinas de complejos de *N*-óxidos aromáticos (A – C) contenidos en la Base de Datos Cristalográfica de Cambridge. Los diagramas D – F representan la variación de parámetros definidos de manera análoga para complejos de fenolato

Una primera conclusión de este estudio es que se mantiene plenamente la vigencia de la descripción de los valores de los parámetros  $d$ ,  $\alpha$  y  $\theta$  que se presentaba en los trabajos de revisión más antiguos. Por ejemplo, con contadas excepciones, los valores de la distancia  $d$  se agrupan en torno a 1.33 Å, muy próximo a la distancia típica del enlace N-O sencillo. En cuanto al del ángulo diedro,  $\theta$ , se observa que puede tomar casi cualquier valor entre 0 y 180°, pero existe una clara preferencia por la disposición ortogonal de del fragmento

metálico respecto al anillo heterocíclico, situándose los valores más típicos entre 80 y 90°. Este parámetro apunta también a un enlace N-O sencillo, cuya capacidad para girar libremente permite al sistema adoptar la conformación ortogonal, en la que se da un menor grado de impedimento estéreo. Sin embargo, confirma también que el ángulo  $\alpha$  tiende a adoptar un valor próximo a 120°, que sugiere una hibridación  $sp^2$  del átomo de oxígeno. No obstante, la amplitud de este ángulo podría ser debida a la distorsión causada por las repulsiones estéricas entre el fragmento metálico y el anillo heterocíclico. Así pues los complejos de *N*-óxidos aromáticos presentan, de manera muy mayoritaria, estructuras compatibles con la forma mesómera **VII**, en la que el átomo de oxígeno se enlaza al nitrógeno con un enlace sencillo. Esta conclusión se ve reforzada cuando se consideran los resultados obtenidos para los ligandos de tipo fenolato. Para estos complejos, el valor más probable del parámetro  $d$  es también de 1.33 Å, pero para un C-O, esta distancia resulta ser intermedia entre un enlace C-O sencillo (1.43 Å) y doble (1.20 Å), y de manera muy significativa, el gráfico que describe al parámetro  $\theta$  muestra en este caso una clara preferencia por la disposición coplanar del anillo aromático y del fragmento metálico ( $\theta = 0$  ó 180°). Estos dos parámetros dibujan con claridad una situación en la que el enlace C-O presenta un cierto carácter doble, con una hibridación de tipo  $sp^2$  en el átomo de oxígeno, que resulta más consistente con una estructura electrónica análoga a la que presenta la forma mesómera **VIII**. Resulta interesante comprobar que los valores más frecuentes del ángulo C-O-M ( $\alpha$ ) en los complejos de fenolato se acercan a 130°, es decir, también son mayores que el valor esperado de 120°. En parte, la amplitud de este ángulo se puede explicar por interacciones estéricas, pero se observa también un número no despreciable de casos en los que se dan ángulos casi llanos (próximos a 180°), que se explican mejor por un efecto de donación  $p\pi \rightarrow d\pi$  desde el ligando al metal, en aquellos casos en los que este último posee orbitales  $d$  vacíos de baja energía. Una de las conclusiones más importantes a las que lleva esta comparación de estructuras es que, en tanto que en los complejos de fenolato el anillo aromático interacciona con los pares no compartidos ( $p\pi$ ) del átomo de oxígeno, deslocalizando parte de la carga negativa centrada en éste, en los complejos de *N*-óxido se da una situación inversa, en la que el anillo heterocíclico porta una carga parcial positiva, de manera que el átomo de oxígeno viene a comportarse como un donador aniónico. Estos efectos contrapuestos vienen a compensar las diferencias de ambos tipos de ligandos en cuanto a su carga eléctrica.

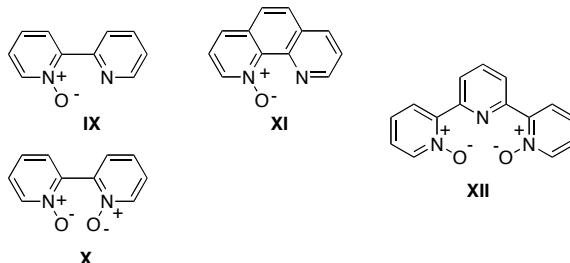
Además de los aspectos estructurales, la espectroscopia infrarroja aporta indicios sobre la naturaleza del enlace en los complejos de los *N*-óxidos aromáticos.<sup>[34, 41]</sup> La frecuencia de la absorción característica de la función  $N^+-O^-$  experimenta un descenso de entre 12 y 60

$\text{cm}^{-1}$  respecto a la del ligando libre. Este descenso es más acusado para aquellos ligandos que presentan las frecuencias más altas, y se hace menos pronunciado a medida que disminuye su frecuencia, por lo que las absorciones de los complejos aparecen por lo general en la misma zona, próxima a  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Estas frecuencias son compatibles con un enlace N-O sencillo. En general, la asignación de estas señales es difícil, porque su frecuencia de vibración es similar a la de muchos otros enlaces en la molécula, y por tanto raramente corresponderán a modos vibracionales puros.<sup>[31]</sup>

### 3.2. Ligandos N-óxido polidentados, sus complejos y aplicaciones.

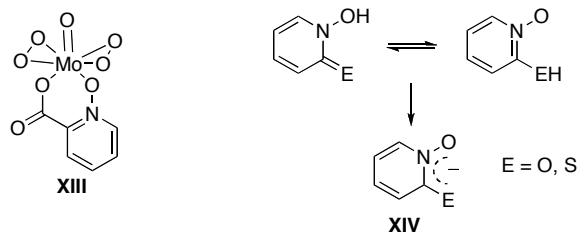
Los N-óxidos heterocíclicos han sido muy utilizados como parte integrante de una gran variedad de ligandos polidentados, los cuales dan lugar a un sinnúmero de complejos, tanto de los elementos de transición como de las series *f* o de grupos principales. En esta sección se describen algunos ejemplos significativos de estos compuestos, y las distintas aplicaciones que reciben.

Karayannis clasifica los ligandos que contienen fragmentos N-óxido en dos grupos principales.<sup>[9]</sup> El primer grupo agrupa a los compuestos poliheterocíclicos en los que todos o parte de los átomos de nitrógeno se encuentran oxidados. Los ejemplos más clásicos son los derivados del 2,2'-bipiridilo **IX**<sup>[42]</sup> y **X**,<sup>[43]</sup> el derivado de fenantrolina **XI**,<sup>[44]</sup> o la terpiridina N,N'-dióxido **XII**. Este último forma una interesante serie de complejos de tipo  $\text{ML}_2$  con los elementos de transición del primer período, desde el Mn hasta el Cu.<sup>[45]</sup>



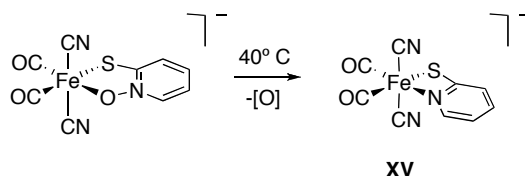
En el segundo grupo, más amplio, se encuentran los ligandos híbridos que combinan la función N-óxido con otros grupos donadores, de naturaleza aniónica o neutra. Algunos de estos ligandos pueden alcanzar gran complejidad. Entre los ligandos aniónicos más sencillos, se pueden citar el piridin-N-óxido-2-carboxilato, con el cual se ha preparado el peroxocomplejo de molibdeno **XIII**, el cual cataliza la oxidación selectiva de alcoholes primarios y secundarios con oxígeno.<sup>[46]</sup> El ligando relacionado piridin-N-óxido-2,6-

dicarboxilato actúa como agente polinucleante, y origina complejos Zn y Cd de estructura polímera.<sup>[47]</sup> Entre los ligandos *N*-óxido más versátiles y estudiados se encuentran los aniones derivados de la 1-hidroxi-2-piridona y de la 1-hidroxipiridina-2-tiona (**XIV**, E = O<sup>[48]</sup> y S,<sup>[49, 50]</sup> respectivamente, Esq. 11).



Esquema 11

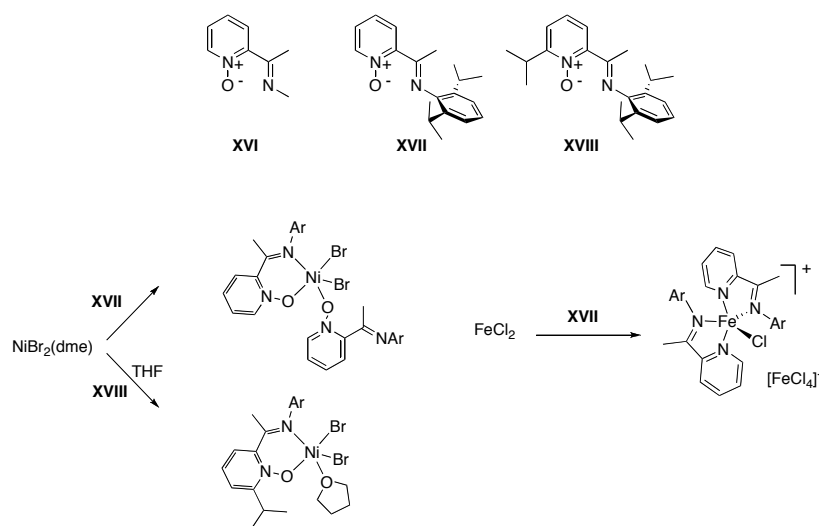
Estos complejos presentan interés por generar entornos de coordinación que remedan los que se dan en algunos sistemas biológicos importantes,<sup>[51]</sup> como las proteínas “azules” de cobre, o el centro de molibdeno en la nitrogenasa.<sup>[34]</sup> Algunos derivados metálicos de estos ligandos (en particular cuando E = S) presentan distintos tipos de actividad biológica:<sup>[52]</sup> tratamiento de la artritis reumatoide (Au); antitumoral (Pt), y antifúngica<sup>[50, 53]</sup> (Cu). Resulta interesante mencionar aquí la reacción de desoxigenación que, de manera espontánea, experimenta el ligando piridina-*N*-óxido-2-tiolato en el complejo de Fe(II) **XV**, ya que se trata de uno de los ejemplos mejor definidos de este proceso en complejos metálicos (Esq. 12).<sup>[34]</sup>



Esquema 12

Una segunda categoría de ligandos *N*-óxido híbridos es la que presenta grupos donadores auxiliares eléctricamente neutros. Estos grupos donadores pueden ser de naturaleza muy variada, pero entre los más utilizados son los del tipo imina, el cual permite ensamblar con facilidad moléculas de tamaño y complejidad considerable. Los ligandos 2-

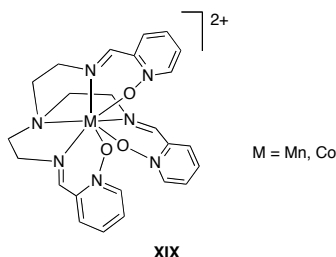
iminopiridina-*N*-óxido, entre los que se encuentran los derivados PymNox, constituyen el grupo estructuralmente más sencillo, aunque no se encuentran entre los más estudiados. Los derivados de la 2-acetaldiminopiridina-*N*-óxido, como el ligando **XVI** son los que se conocen mejor, gracias a que su preparación no reviste dificultades.<sup>[54]</sup> Dentro de este grupo se incluye también el ligando PymNox **XVII**, que describimos en nuestro trabajo, y ha sido descrito de manera independiente por Erker.<sup>[55]</sup> Este autor ha preparado también un ejemplo de ligando sustituido en la posición 6 del anillo heterocíclico, **XVIII**, y los ha usado para sintetizar complejos sencillos de varios elementos de transición (Co, Ni, Pd, Cu y Zn). Es interesante mencionar que las condiciones experimentales usadas por este autor, algo diferentes de las nuestras, le llevan a obtener también productos distintos de los nuestros. También resulta digno de resaltar que, al tratar de obtener complejos de Fe con alguno de estos ligandos, se producen reacciones de desoxigenación. Estos resultados se representan en el esquema 12. Aunque Erker destaca la relación entre el grupo *N*-óxido y el fenolato, y la evidente analogía entre los ligandos 2-iminopiridina-*N*-óxido, y los salicilaldiminatos, no ha publicado investigaciones sobre las posibles aplicaciones en catálisis de sus complejos hasta este momento.



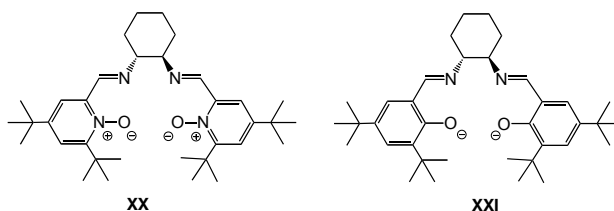
Esquema 13

La incorporación de fragmentos donadores multidentados a los ligandos *N*-óxido conduce a una numerosísima familia de ligandos polidentados, que sería excesivamente prolijo examinar aquí. Baste decir, que los ligandos *N*-óxido polidentados forman complejos

quelatados muy estables, de lo cual es **XIX** un buen ejemplo.<sup>[56]</sup> Esto permite, por ejemplo, emplear los derivados de los *N*-óxidos para secuestrar de forma selectiva iones lantánidos y actínidos procedentes de residuos radioactivos,<sup>[57]</sup> y también preparar complejos con propiedades físicas de interés, como la luminiscencia,<sup>[58]</sup> o características magnéticas inéditas.<sup>[54, 59]</sup>



En la última década, los *N*-óxidos han recibido un uso creciente como elemento integrante de numerosos compuestos quirales, los cuales se emplean como catalizadores para procesos enantioselectivos, bien por sí mismos (organocatalizadores) o bien formando complejos con elementos metálicos.<sup>[60]</sup> Entre las reacciones catalizadas por estos complejos, se cuentan las adiciones a cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas, o de ciclorpropanación asimétrica. Como ejemplo, se puede citar el ligando **XX**, desarrollado por Dyker<sup>[61]</sup> como un análogo eléctricamente neutro del conocido ligando salen de Jacobsen (**XXI**). El complejo que forma **XX** con CuCl cataliza la ciclorpropanación enantioselectiva del estireno con excesos enantioméricos moderados.



## II. Resultados y discusión

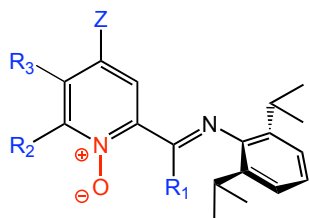
En este apartado se aborda la discusión de la síntesis y caracterización de varios ligandos representativos de la familia PymNox, y de sus complejos de níquel y de paladio, tanto inorgánicos (complejos haluros y acetilacetonatos) como organometálicos (alilos y alquilos), así como el estudio de su actividad catalítica en la homopolimerización de etileno y su copolimerización con olefinas polares.

### A. Catalizadores

#### 1. Los ligandos PymNox. Síntesis y características.

A continuación se describe la preparación de una familia de ligandos PymNox, cuyas características se ajustan las de la propuesta que se recoge en el apartado anterior (Figura 1). Estos ligandos contienen los siguientes elementos:

- Un grupo piridina *N*-óxido, que aporta una unidad donadora  $N^{\delta+}-O^{\delta-}$ .
- Una función imina enlazada a la posición 2 del anillo de piridina, que proporciona un átomo de nitrógeno donador.
- Grupos voluminosos situados en posiciones vecinas a ambos grupos donadores, que proporcionarán protección estérica al fragmento metálico



Número	R1	R2	R3	Z
<b>a</b>	H	H	H	H
<b>b</b>	Me	H	H	H
<b>c</b>	H	H	H	NO <sub>2</sub>
<b>d</b>	H	H	H	OMe
<b>e</b>	H	Benzo		H
<b>f</b>	H	Ph	H	H

Figura 1

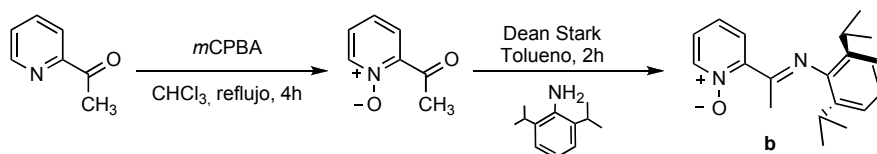


En los seis ejemplos mencionados, se ha introducido el sustituyente voluminoso 2,6-diisopropilfenilo en el fragmento imino. Aunque la preparación de derivados análogos que contengan sustituyentes arílicos menos voluminosos en dicha posición no supondría ninguna dificultad, en el presente trabajo hemos optado por mantener constante este sustituyente, que favorece la producción de polímeros de elevado peso molecular.<sup>[1, 62, 63]</sup> No obstante, hemos querido evaluar los efectos de otras modificaciones que se pueden introducir en el ligando PymNox, en concreto las que se derivan de la variación de los grupos  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  (Fig. 1). El ligando **a**, en el que estos grupos son H, constituye el arquetipo de la serie. El **b** presenta un grupo imino sustituido con metilo (acetaldimino), en lugar del formaldimino que se encuentra en todos los demás ejemplos. Los compuestos **c** y **d** presentan, respectivamente, un grupo atractor ( $\text{NO}_2$ ) o donador ( $\text{MeO}$ ) de electrones en la posición 4 del anillo de piridina (Z), con objeto de evaluar la influencia de los efectos electrónicos. Por último, los derivados **e** y **f**, en los que la posición 6 de la piridina ( $R^3$ ) se encuentra ocupada por un anillo bencénico fusionado, o por un grupo fenilo, han sido diseñados con el fin de estudiar la influencia de los factores estéreos.

Cabe añadir que la síntesis de los ligandos PymNox no es trivial, pues la oxidación del heterociclo no es, en general, compatible con la presencia de grupos funcionales carbonílicos o imina en la molécula, ya que estos son también oxidables.

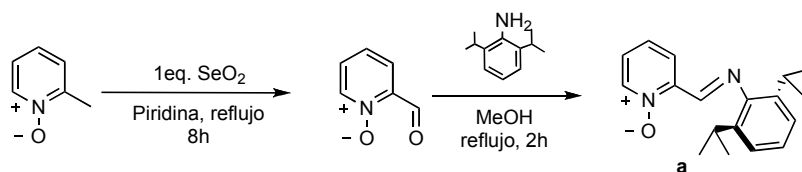
### 1.1. Síntesis de los ligandos **a** y **b**

El ligando 2-[1-(2,6-diisopropilfenilimino)etil] piridina *N*-óxido **b** es el más sencillo de preparar ya que, de manera excepcional, la oxidación del fragmento piridinico es compatible con la presencia de un grupo acetilo. Como se muestra en el Esquema 2, esta propiedad permite obtener el ligando en dos etapas a partir de la 2-acetilpiridina. Existen diversos reactivos que permiten llevar a cabo la oxidación del átomo de nitrógeno, como el peróxido de hidrogeno en ácido acético,<sup>[64]</sup> pero el agente más empleado por su eficiencia y su conveniente manejo es el ácido meta-cloroperbenzoico o *m*CPBA.<sup>[6-8, 21, 65]</sup> La calefacción de la 2-acetilpiridina con un exceso (3,5 equivalentes) de este reactivo la transforma en el correspondiente *N*-óxido en el curso de algunas horas. Este compuesto se condensa con 2,6-diisopropilanilina en tolueno bajo condiciones de destilación azeotrópica, dando lugar al ligando **b** (Esq. 1).



Esquema 1.

En la síntesis del ligando **a** es necesario evitar la presencia del grupo aldehído durante la *N*-oxidación, ya que el *m*CPBA oxida a la piridina-2-carbaldehído de manera no selectiva a ácido piridin-2-carboxílico-*N*-óxido. Por esta razón, la síntesis de este compuesto se enfoca de manera diferente, y se parte del *N*-óxido de la 2-picolina, que es un compuesto comercial, oxidando el grupo metilo a formilo. Esta oxidación selectiva se lleva a cabo con dióxido de selenio a reflujo.<sup>[64]</sup> El aldehído resultante se condensa con facilidad con la 2,6-diisopropilanilina en metanol para formar el ligando **a** (Esq. 2).

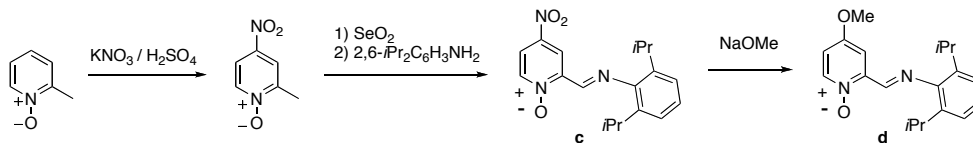


Esquema 2.

### 1.2. Síntesis de los ligandos **c** y **d** que presentan sustituyentes atractores y donadores de electrones en el anillo de piridina

Los grupos electro atractores ( $\text{NO}_2$ ) o donadores ( $\text{OMe}$ ) en la posición 4 del anillo fenólico ejercen una influencia muy importante sobre la actividad y el peso molecular de los polímeros producidos por los salicilaldiminatos de níquel desarrollados por Grubbs. Con objeto de estudiar este tipo de efectos en el sistema PymNox, nos propusimos funcionalizar la posición 4 del anillo de piridina con los mismos grupos. Afortunadamente, como se ha descrito en la sección introductoria, el anillo de piridina *N*-óxido se encuentra activado tanto para las reacciones de sustitución tanto electrófila como nucleófila. Estas propiedades resultan muy útiles en el desarrollo de un método sencillo y conveniente para la obtención de los ligandos **c** y **d**, que se muestra en el Esquema 3. La 2-picolina *N*-óxido se nitra con facilidad y de manera selectiva en la posición 4, siguiendo un procedimiento descrito en la bibliografía.<sup>[6, 8, 28]</sup> Aplicando a este compuesto la misma metodología empleada en la

síntesis de **a** conduce al ligando nitrado **c**. A su vez, el desplazamiento nucleofílico del grupo nitro con metóxido de sodio conduce al ligando **d**.<sup>[28]</sup>

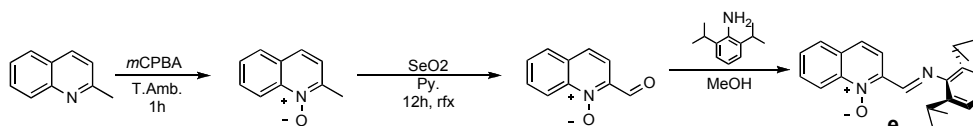


Esquema 3

### 1.3. Síntesis de los ligandos **e** y **f** con un sustituyente en orto

A lo largo de los capítulos anteriores hemos mencionado en repetidas ocasiones la importancia de los efectos estéreos para la actividad catalítica de los catalizadores de polimerización, y concretamente de la presencia de grupos voluminosos en las proximidades del centro metálico.<sup>[62, 66, 67]</sup> Por esta razón, consideramos fundamental preparar algunos ejemplos de ligandos PymNox en los que la posición 6 del anillo de piridina se encuentra ocupada. En particular, la presencia de un sustituyente arílico en dicha posición nos permitirá comparar la influencia de dichos efectos estéreos con los que se dan en el sistema catalítico basado en ligandos salicilaldiminato, donde éstos resultan determinantes para alcanzar elevadas actividades catalíticas.

En una primera aproximación al problema llevamos a cabo la síntesis de un ligando PymNox partiendo de un derivado de la quinolina, para que la posición vecina al *N*-óxido se encuentre ocupada por un anillo benzo fusionado. La extensión de los métodos descritos con anterioridad permite convertir la quinaldina en el ligando **e** en tres etapas (Esq. 4).



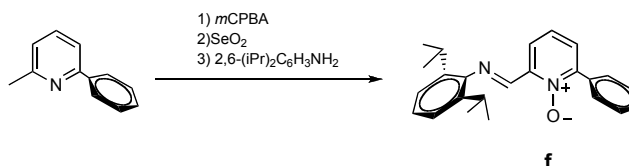
Esquema 4

Cabe destacar la facilidad y rapidez de la oxidación de la quinaldina al correspondiente *N*-óxido, que con *m*CPBA se completa en poco más de media hora a la temperatura ambiente, al contrario de lo que sucede con los derivados de la piridina, que

requieren condiciones de reacción más energéticas. Este hecho se debe seguramente a la mayor estabilización del enlace  $N^+-O^-$ , que se conjuga en un sistema aromático más extendido.

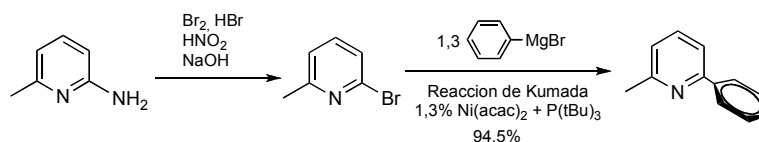
En contraste con la relativa sencillez de la síntesis del compuesto **e**, la introducción de sustituyentes como fenilo o *terc*butilo en la posición 6 del ligando no resulta trivial en absoluto. En la bibliografía existen muy pocos ejemplos de *N*-óxidos de piridinas con dos sustituyentes distintos en las posiciones 2 y 6, contiguas al átomo de nitrógeno.<sup>[6, 8, 68]</sup> En concreto, la síntesis del compuesto **f**, que presenta un sustituyente fenilo en la posición 6 del anillo de piridina, ha supuesto un esfuerzo considerable, aunque finalmente hemos desarrollado una ruta de síntesis muy conveniente.

Los resultados descritos con anterioridad sugieren que la ruta sintética basada en la oxidación selectiva de los derivados de la picolina con  $SeO_2$  tiene carácter general. La estrategia elegida pasa por tanto por la aplicación de esta metodología a la 6-fenil-2-picolina (Esq. 5).



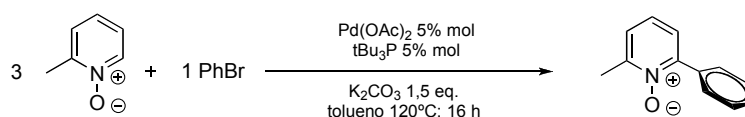
Esquema 5

La 6-fenil-2-picolina puede ser obtenida en el comercio, pero a pesar de su sencillez estructural, se encuentra sólo como un producto especial a un costo muy elevados. Sin embargo, el perfeccionamiento reciente de las técnicas de acoplamiento cruzado permite obtener este compuesto de manera sencilla. Braunstein ha descrito recientemente la preparación de este derivado entre otros partiendo de la 6-bromo-2-picolina, para lo cual emplea una reacción de acoplamiento cruzado de tipo Kumada.<sup>[69]</sup> El compuesto precursor 6-bromo-2-picolina se obtiene a partir de la 6-amino-2-picolina, un producto comercial barato, por bromación de la correspondiente sal de diazonio.<sup>[70]</sup>



Esquema 6

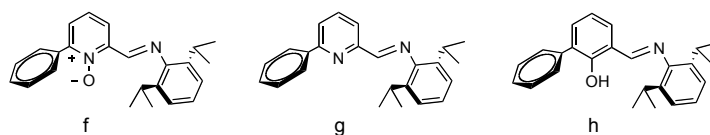
Algún tiempo después de desarrollar este método, Fagnou describió una extensión de su método de arilación de las piridinas *N*-óxido<sup>[29]</sup> (véase introducción), que permite llevar a cabo la arilación selectiva del anillo de picolina.<sup>[71]</sup> La reacción consiste en un acoplamiento cruzado entre la picolina *N*-óxido, que supone la activación del enlace CH 6 de la picolina y no precisa por tanto el empleo de reactivos organometálicos. Una adaptación de este procedimiento permite transformar la 2-picolina *N*-óxido en 6-fenil-2-picolina *N*-óxido en una sola etapa, con rendimiento elevado y el consecuente ahorro de tiempo y de material (Esq. 7).



Esquema 7

#### 1.4. Síntesis de ligandos análogos iminopiridina **g** y salicilaldiminato **h**.

Con objeto de comparar los ligandos y los complejos de PymNox con catalizadores basados en ligandos estructuralmente relacionados bajo nuestras mismas condiciones experimentales, decidimos sintetizar dos ligandos ya descritos en la bibliografía, la iminopiridina **g** (6-fenil-2-[*N*-(2,6-diisopropilfenilimino)formaldimino]piridina) y la salicilaldimina **h** (6-fenil-2-[*N*-(2,6-diisopropilfenil)formaldimino]fenol) (Fig. 2). Este último fue preparado de acuerdo con la metodología descrita por Grubbs.<sup>[66]</sup> Sin embargo, para el compuesto **g** empleamos un método original, en el que aprovechamos la disponibilidad del *N*-óxido **f**. La desoxigenación de este último con tricloruro de fósforo<sup>[6, 8]</sup> en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a reflujo transcurre en el lapso de una hora, rindiendo el producto deseado con rendimiento prácticamente cuantitativo.

**Figura 2**

### 1.5. Caracterización de los ligandos PymNox

La caracterización completa de los ligandos se llevó a cabo con los métodos de análisis habituales: Espectroscopias de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón y de carbono 13 mono y bidimensional, infrarroja (IR), ultravioleta-visible (UV), espectrometría de masas (con ionización por electrospray, ESI) y análisis elemental. Asimismo, y dado el carácter cristalino de estos compuestos, se juzgó apropiado determinar sus estructuras cristalinas. En la figura 3 se muestran las representaciones ORTEP de dichas estructuras, que confirman en todos los casos la identidad de los compuestos.

Las estructuras electrónicas de los *N*-óxidos aromáticos, y por tanto su capacidad para coordinar los iones metálicos y estabilizar complejos de coordinación son moduladas por la influencia de los sustituyentes enlazados al anillo heterocíclico.<sup>[6, 8]</sup> Cabe esperar que estos efectos presenten correlaciones con determinados parámetros espectroscópicos o estructurales, como la frecuencia de la banda de vibración  $\nu(\text{N-O})$  en el espectro infrarrojo, o con las distancias de enlace. La identificación de la absorción del *N*-óxido es en muchos casos difícil porque se presenta en la región  $1200 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ , una zona poblada por muchas otras bandas. Pese a ello, intentamos asignar dicha banda sobre la base de su intensidad media-alta, y por comparación entre los espectros de los diferentes compuestos. La tabla 1 recoge las frecuencias de IR del  $\text{N}^+-\text{O}^-$ , así como las distancias de enlace de interés y otros parámetros métricos de los distintos ligandos.

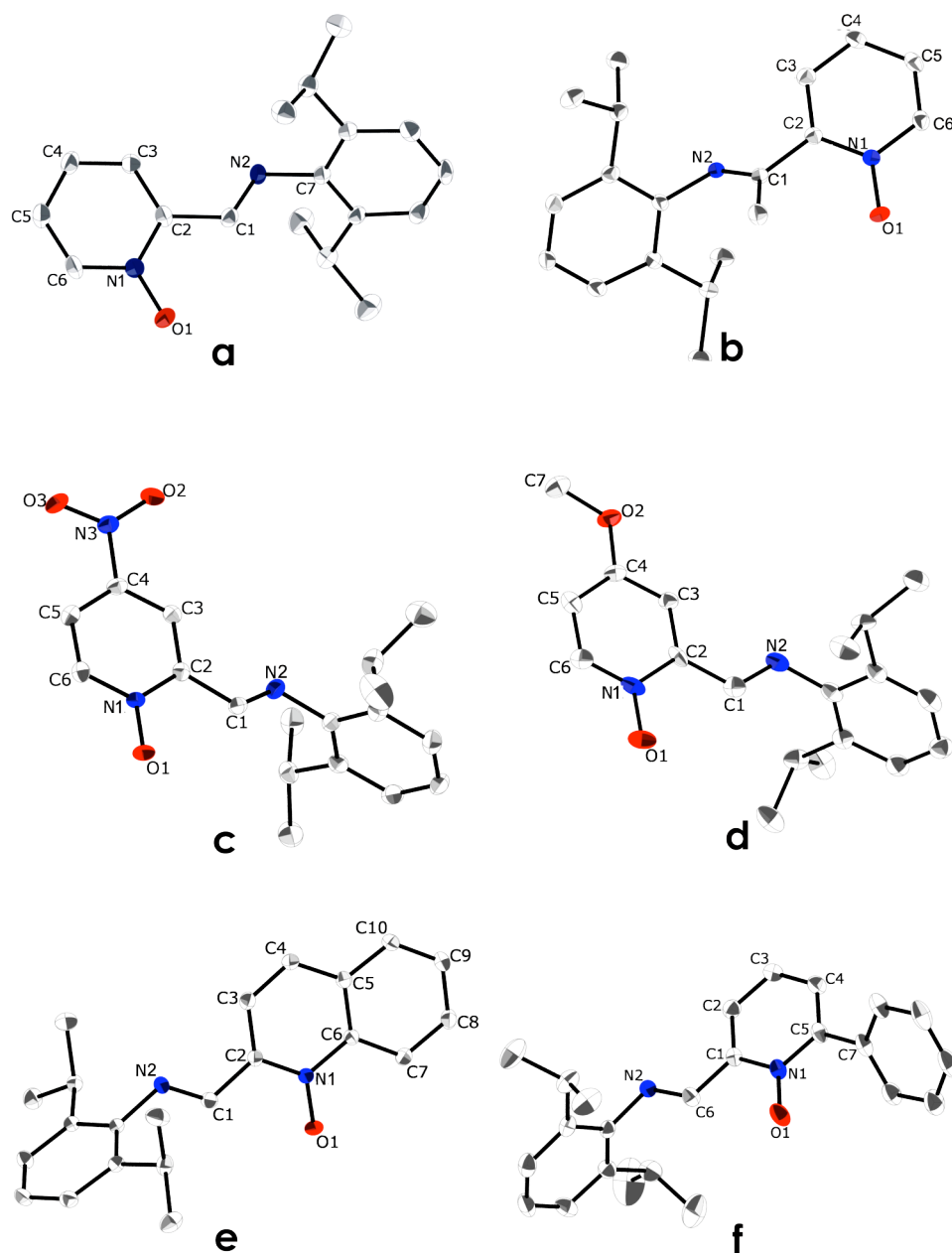


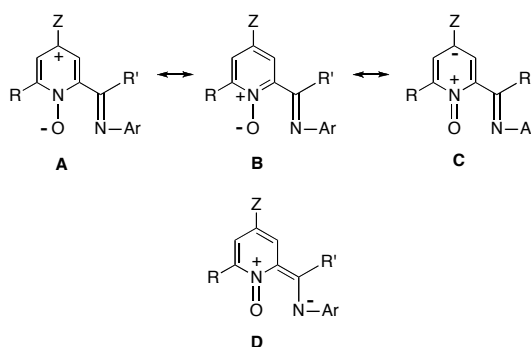
Figura 3

N°	R <sub>2</sub> /Z/R <sub>1</sub> <sup>[a]</sup>	ν(N-O) cm <sup>-1</sup>	Distancias de enlaces (Å)				DE del Promedio <sup>[c]</sup>
			N1-O1	C1-C2	C1=N2	Promedio anillo <sup>[b]</sup>	
<b>c</b>	H/NO <sub>2</sub> /H	1275	1.290(2)	1.469(2)	1.265(2)	1.374	0.01
<b>e</b>	benzo/H/H	1245	1.292(1)	1.466(1)	1.273(1)	1.394	0.03
<b>f</b>	Ph/H/H	1250	1.296(2)	1.462(2)	1.255(2)	1.363	0.006
<b>b</b>	H/H/Me	1255	1.303(2)	1.493(2)	1.277(2)	1.379	0.01
<b>a</b>	H/H/H	1250	1.306(2)	1.460(3)	1.265(3)	1.374	0.01
<b>d</b>	H/H/OMe	1250	1.310(7)	1.444(9)	1.247(8)	1.365	0.02

[a] Ver Figura 1 [b] Promedio de las distancias C-C y C-N del anillo de piridina [c] Desviaciones estándares del promedio de los enlaces del anillo.

**Tabla 1**

La estructura electrónica de los heterociclos *N*-óxidos se explica a menudo en termino de formas mesomeras como lo discutimos anteriormente (véase introducción). Las estructuras mesómeras más importantes para los ligandos PymNox se muestran en la figura 4.



**Figura 4**

Los grupos donadores de electrones en la posición 4 favorecen la localización de la carga negativa en el oxígeno (forma **A**). Del mismo modo ocurre en las posiciones 2 y 6, merced a formas resonantes que no se han representado. Los sustituyentes atractores de electrones producen el efecto opuesto (forma **C**). Además, en el caso de los ligandos PymNox, los grupos 2-aldimino o cetimino, son también aceptores electrónicos que deslocalizan parte de la carga negativa sobre el nitrógeno imínico (forma **D**). El incremento de la carga negativa sobre el átomo de oxígeno mejora las propiedades donadoras de la piridina *N*-óxido como ligando, acentuando su semejanza con el fragmento fenóxido que existe en los ligandos salicilaldiminato. El orden del enlace N-O está en relación con el peso



relativo de las formas **A** y **C**; por consiguiente, se espera que los sustituyentes donadores de electrones, que favorecen la primera, induzcan una disminución de la frecuencia de la banda de IR  $\nu(\text{N-O})$ , y un aumento de la longitud del enlace N-O, en tanto que los aceptores de electrones causen el efecto contrario. En los espectros IR de los ligandos, se observa que la posición de la banda asignada a la función *N*-óxido sigue en general la tendencia prevista, y así los ligandos **c** (que porta un grupo atractor de electrones  $\text{NO}_2$ ) y **d** (con un donador OMe) ocupan las posiciones extremas de la serie (respectivamente 1275 y 1250  $\text{cm}^{-1}$ ). Los otros ligandos presentan frecuencias prácticamente idénticas en torno a 1255  $\text{cm}^{-1}$ .

Las estructuras de difracción rayos X proporcionan una fuente de información algo más precisa. Las seis moléculas se encuentran en la misma configuración, con el enlace C=N dirigido en dirección opuesta al N-O y los grupos imino y heterocíclico situados en posiciones casi coplanares, con la excepción del ligando **b** en el que ambos grupos forman un ángulo diedro de 40,8° para evitar repulsiones estéricas. Aunque las formas mesómeras **A** y **C** sugieren que podría darse una cierta alternancia en los enlaces intra-anulares de la piridina de estos ligandos, las seis distancias C-C y C-N en los diferentes anillos son bastante similares. La desviación estándar del promedio de las distancias C-C/C-N puede ser considerada una medida de la diversidad de dichos enlaces (Tab. 1). Como se puede apreciar, este parámetro es en general pequeño y muy similar en cinco de los seis casos. El ligando **e** es algo menos regular, debido probablemente a la presencia del anillo aromático fusionado. Las distancias de los enlaces que componen el grupo imino son también parecidas en todos los ligandos, salvo para **b**, donde el enlace C1-C2 es significativamente más largo como consecuencia de la ausencia de conjugación electrónica causada por la pérdida de la coplanaridad. Las longitudes de los enlaces N-O están contenidas en un intervalo de sólo 0,02 Å, entre 1,29 y 1,31 Å, y es en general sensiblemente más corta que en la piridina *N*-óxido (1,34 Å), lo que apunta a un mayor carácter de doble enlace en los primeros, probablemente debido a la influencia inductiva y mesómera del grupo imino. Con arreglo a la longitud del enlace N-O, los ligandos PymNox pueden ordenarse como sigue: **c** (1,29 Å) < **e** (1,292 Å) < **f** (1,296 Å) < **b** (1,303 Å) < **a** (1,305 Å) < **d** (1,31 Å) (Fig. 5). Estas pequeñas variaciones surgieron que el ligando más sencillo **1** es similar al ligando rico en electrones **d**, mientras que el ligando **f** (que presenta un sustituyente fenilo moderadamente atractor de electrones) es más parecido al ligando **c**.

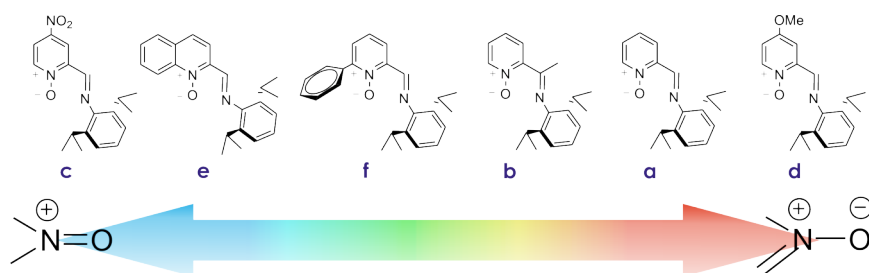


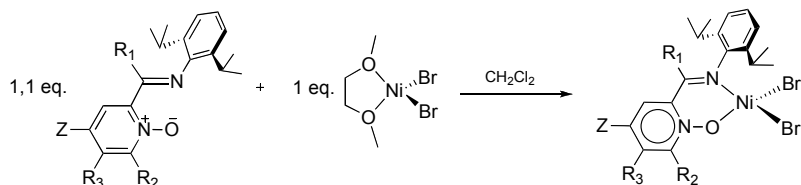
Figura 5

Aunque en términos generales las diferencias entre las distancias N-O son pequeñas, su significado se valora mejor si se recuerda el dato mencionado en la Introducción de este capítulo, de que la diferencia de 0,1 Å observada al comparar las estructuras de los óxidos de la piridina y de la 4-nitropiridina se traduce en una variación de 0,07 unidades de carga en el átomo de oxígeno.<sup>[16, 17]</sup>

## 2. Complejos inorgánicos de níquel y paladio

### 2.1. Complejos halogenados: Síntesis y caracterización

Los halocomplejos de níquel **1a-1f** se preparan con buen rendimiento por tratamiento de  $\text{NiBr}_2(\text{dme})$  con un ligero exceso del ligando correspondiente en diclorometano, seguido de una precipitación con hexano (Esq. 8).



Número	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Z
<b>1a</b>	H	H	H	H
<b>1b</b>	Me	H	H	H
<b>1c</b>	H	H	H	NO <sub>2</sub>
<b>1d</b>	H	H	H	OMe
<b>1e</b>	H	Benzo		H
<b>1f</b>	H	Ph	H	H

Esquema 8

Estos complejos se aíslan como sólidos rojo oscuro (**1a**, **1b**, **1c**, **1d**), rosa (**1f**) o verde (**1e**). Todos ellos presentan configuraciones electrónicas de alto espín, con  $\mu_{\text{eff}} = 2,9 - 3,5$  MB a temperatura ambiente. En general son bastante estables y se pueden manipularse en el aire, excepto el nitroderivado **1c**, que se descompone cuando se expone a la humedad ambiental. Sus espectros de IR presentan absorciones de intensidad media a fuerte en la proximidad de  $1200\text{ cm}^{-1}$ , atribuibles a la banda  $\nu(\text{N-O})$  lo que representa un salto de aproximadamente  $40\text{ cm}^{-1}$  a frecuencia más baja en comparación con el ligando libre, consistente con una sustancial pérdida del carácter  $\pi$  del enlace N-O. Este salto es menos pronunciado en el caso del complejo **1c**, que presenta el sustituyente por el grupo  $\text{NO}_2$  ( $\Delta\nu = 20\text{ cm}^{-1}$ ) y algo más marcado en el caso de **1d** que porta el grupo metoxi ( $\Delta\nu = 58\text{ cm}^{-1}$ ), lo cual sugiere que el grupo donador favorece una coordinación al metal más fuerte.<sup>[9, 10, 31]</sup>

A pesar de su carácter paramagnético, los complejos **1b**, **1e** y **1f** presentan espectros de RMN de protón útiles a temperatura ambiente, cuyas señales pueden ser asignadas sobre la base de su intensidad y anchura. Los espectros de los demás complejos de níquel muestran señales muy anchas y difíciles de asignar, probablemente debido a fenómenos fluxionales.

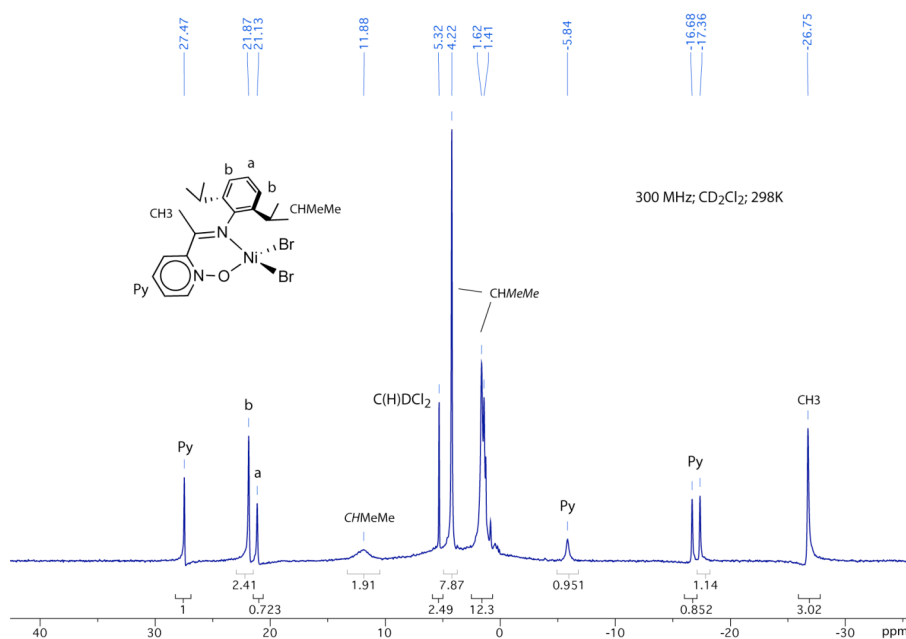
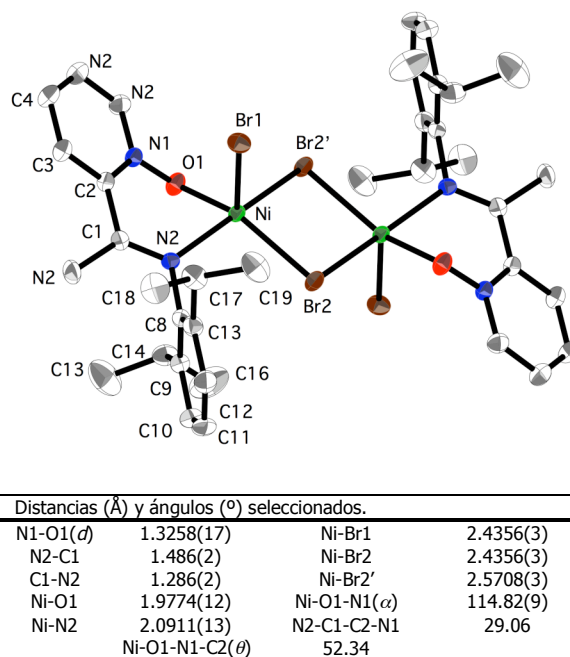


Figura 6. Espectro de protón de **1b**

También en el caso del complejo **1b** deben ocurrir procesos de intercambio rápido porque el espectro de RMN  $^1\text{H}$  muestra una estructura más simple que la que se podría esperar por su estructura cristalina binuclear (véase siguiente párrafo y Fig. 7) con un solo conjunto de señales para los grupos isopropilo (Fig. 6). La observación de dos señales de resonancias de metilo, para los grupos isopropilo diastereotópicos, indican que la aparente simplicidad del espectro no se debe a la rotación rápida de los anillos arílicos, sino más bien a un intercambio rápido entre los ligandos bromo apicales y puente que podría ser intramolecular, o debida a la disociación del dímero. La situación es parecida en el caso de **1f**, pero curiosamente **1e** presenta un espectro más complicado, y presenta dos grupos independientes de señales para los grupos isopropilos, lo que surge que la estructura dímica se mantiene inalterada en disolución.

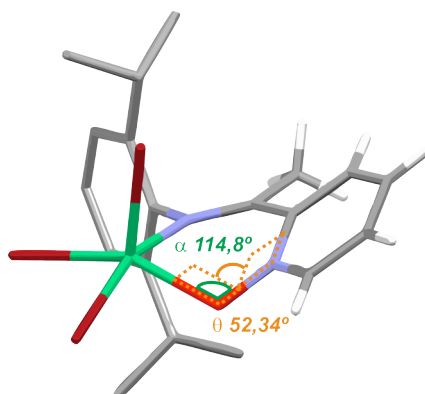
Por cristalización lenta en diclorometano concentrado se ha podido obtener unos cristales romboédricos del complejo **1b** válidos para un estudio de difracción de rayos X (Fig. 7).



**Figura 7.** Representación ORTEP de **1b** y tabla de distancias y ángulos seleccionados

Las moléculas de este complejo forman unidades dimeras que se enlazan a través de átomos de bromo puente, sin que exista interacción entre los centros metálicos (distancia

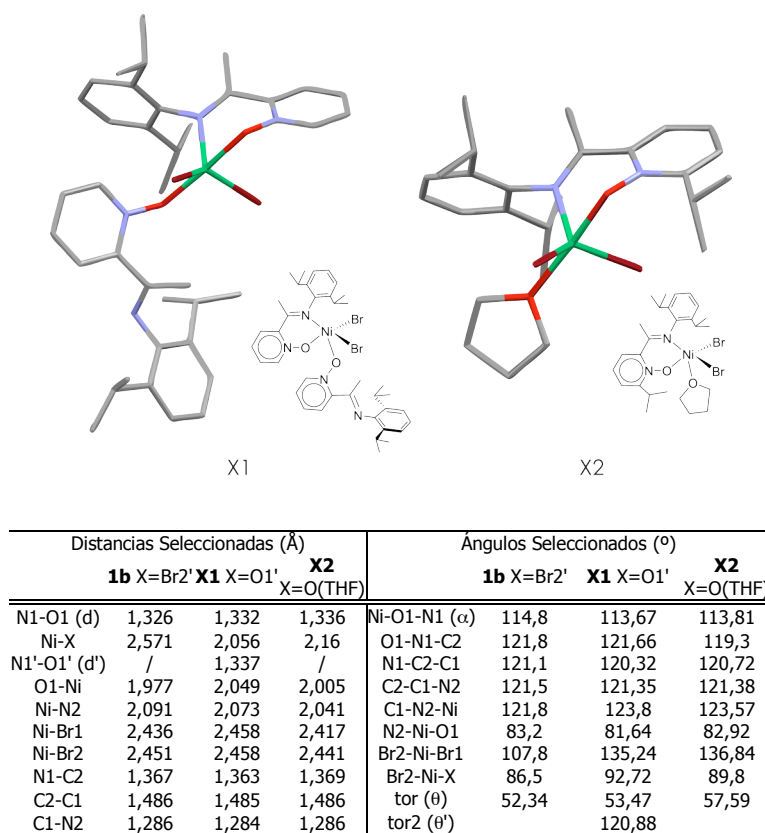
Ni-Ni de 3,658 Å). Cada centro metálico presenta un número de coordinación 5, y geometría de pirámide cuadrada. La distancia del enlace basal situado en *trans* al grupo imino, Ni-Br2' (2,5708(3) Å), es significativamente más larga que la de los enlaces Ni-Br1 y Ni-Br2 (2,4356(3) y 2,4506(3) respectivamente). La distancia Ni-O, 1,9774(12) Å, es algo más larga que en un complejo de salicilaldiminato análogo (1,91 Å),<sup>[66, 72]</sup> pero teniendo en cuenta que este último es tetracoordinado y plano cuadrado, se puede considerar que ambas son muy similares. El efecto de la coordinación sobre la configuración del ligando se hace más patente en el enlace N1-O1 cuya distancia se alarga 0,023 Å respecto a la que se da en el ligando libre que en la distancia C1=N2 de la imina, la cual aumenta sólo 0,01 Å. Al contrario que en los salicilaldiminatos de níquel, cuyas moléculas son invariablemente planas, el anillo quelato PymNox adopta una configuración flexionada. Por una parte, este efecto se puede atribuir a la tendencia del ligando a evitar interacciones estéricas entre el metilo de la imina y el anillo de piridina, ya que el ángulo diedro N1-C2-C1-N2 es parecido al complejo y en el ligando libre (en torno a 30°). Sin embargo, el ángulo diedro Ni-O1-N1-C2, que designamos  $\theta$  en la Introducción a este capítulo, es todavía más abierto (52,3°) lo que surge una flexibilidad inherente del quelato de PymNox mucho mayor que el rígido quelato de salicilaldiminato (Fig. 8). Esta característica se muestra de acuerdo con una escasa componente  $\pi$  en el enlace N—O.



**Figura 8.** Vista simplificada de la estructura ORTEP de **1b**

Como hemos visto en la introducción, Erker describió en 2006 la estructura de dos dibromocomplejos de níquel con ligandos PymNox estrechamente relacionados con el complejo **1b**.<sup>[55]</sup> Uno de ellos, **X1**, es también un derivado del ligando **b**, en tanto que el segundo, **X2**, presenta un sustituyente isopropilo en la posición 6 de la piridina (Fig. 9).<sup>[a]</sup> En ambos complejos el átomo de níquel presenta un número de coordinación 5, pero a diferencia de lo que ocurre en **1b**, la esfera de coordinación se completa con ligandos

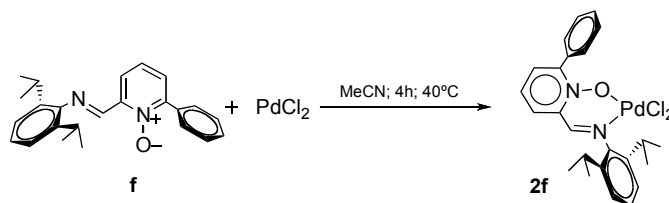
adicionales: una segunda molécula del ligando **b** en el caso de **X1**, y de THF en el de **X2**. El anillo quelato adopta la misma configuración flexionada en los tres compuestos, con valores semejantes de los ángulos diedros N2-C1-C2-N1 y N1-O1-N1-C2. Lo mismo puede decirse del ángulo Ni-O1-N1, que en los tres compuestos se aproxima al valor del ángulo tetraédrico ideal ( $\approx 114^\circ$ ), y de la distancia N-O ( $\approx 1.33 \text{ \AA}$ ), que es similar a la del enlace sencillo N-O. Estas características vienen a confirmar que este último enlace apenas presenta carácter doble, por lo que cabe considerar al átomo de oxígeno como un centro donador parcialmente aniónico. Además, en el caso del complejo **X1**, se observa que la segunda molécula del ligando **b** se coordina de manera terminal a través del átomo de oxígeno, lo cual parece apoyar también la idea de que este átomo constituye un grupo donador relativamente fuerte.



**Figura 9.** Vista simplificada de los ORTEP de **X1** y **X2**.<sup>[a]</sup> Tabla de distancias y ángulos seleccionados; tor = ángulo diedro  $\theta$  Ni-O1-N1-C2.

[a] Los datos cristalográficos y las estructuras simplificadas de ORTEP se obtuvieron a partir de los archivos CIF disponibles en la base de datos cristalográficos de Cambridge. **X1** referencia KUDMOW y **X2** KEDMUC.

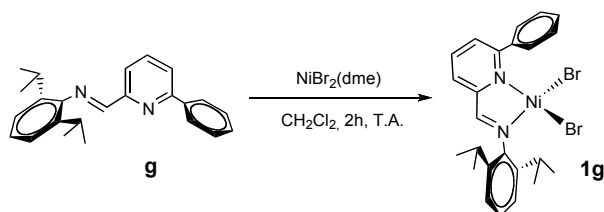
En marcado contraste con la fácil preparación de los complejos de níquel, los ligandos PymNox no reaccionan con los precursores comunes de paladio como  $\text{Pd}(\text{MeCN})_2$  o  $\text{Pd}(\text{COD})_2$  a la temperatura ambiente. No obstante, reaccionan directamente con  $\text{PdCl}_2$  en acetonitrilo a  $40^\circ\text{C}$ , y de ese modo pudimos sintetizar el derivado **2f** con el ligando **f** (Esq. 9). Es un compuesto diamagnético de color amarillo cuyos espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se muestran por completo consistentes con la estructura propuesta.



Esquema 9

La formación menos favorable de los complejos de paladio indica que los ligandos PymNox se enlazan más débilmente a los centros blandos de  $\text{Pd}(\text{II})$  que al ión  $\text{Ni}(\text{II})$ . Lo corrobora el salto más pequeño de la frecuencia de la banda  $\nu(\text{N-O})$  en IR del complejo **2f** ( $1230\text{ cm}^{-1}$ ;  $\Delta\nu = 25\text{ cm}^{-1}$ ) comparado con su análogo de níquel **1f** ( $\Delta\nu = 46\text{ cm}^{-1}$ ).

El complejo **1g**, análogo de **1f** con el ligando piridina imina **g**, se prepara de la misma manera que los complejos **1a-1f** por reacción del ligando con  $\text{NiBr}_2(\text{dme})$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente en unas horas (Esq. 10).



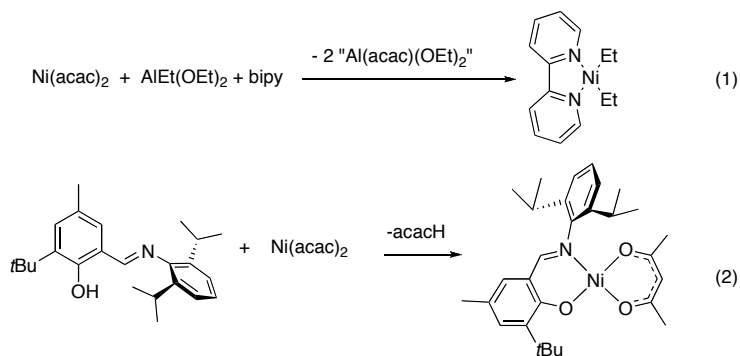
Esquema 10

**1g** es paramagnético con un momento magnético de  $3,14\text{ MB}$ ,<sup>[73]</sup> ligeramente menor que el de **1f**, lo que apunta a una estructura pentacoordinada, posiblemente binuclear. En su espectro de RMN de protón, las señales se reparten entre  $79,36$  y  $-13,12\text{ ppm}$  y su

número e intensidad coinciden con lo esperado para el ligando **g**. A falta de otros complejos similares para establecer comparaciones, la asignación de las señales que se consigna en la parte experimental es solo provisional. Sin embargo, cabe mencionar la observación de dos señales de intensidad relativa 6H a  $\delta$  3,1 y 1,3 ppm, atribuibles a los grupos metilo del sustituyente 2,6-diisopropilfenilo. El carácter diastereotópico de los metilos es consistente con la ausencia de rotación de dicho grupo.

## 2.2. Síntesis de complejos acetilacetato de Ni y Pd que contienen ligandos PymNox u otros relacionados.

Los acetilacetatos de níquel y paladio son productos de partida para la síntesis de numerosos derivados organometálicos, ya que el ligando acetilacetato (acac) es desplazado con facilidad por agentes de transmetalación suaves, como los reactivos organoaluminicos. Un ejemplo clásico de este tipo de reacciones es la síntesis de complejos alquílicos de Ni(II) estabilizados por ligandos nitrogenados, descrita por Yamamoto en 1965,<sup>[74]</sup> que se muestra en el esquema 11, Ec. 1. En el mismo esquema se presenta la síntesis de un complejo mixto acetilacetato-salicilaldiminato, descrita por P. Chen en 2002 (Ec. 2).<sup>[75]</sup> Este complejo constituye un excelente precursor catalítico, que puede ser activado con cantidades casi estequiométricas de diferentes agentes alquilantes: MAO, MeLi, n-BuLi o  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ , proceso que con seguridad se beneficia de la facilidad con la que el ligando acac es desplazado por dichos reactivos. A la vista de estos resultados, consideramos de interés investigar la actividad de algunos ejemplos de complejos acetilacetato de níquel y paladio de características similares, incorporando los ligandos PymNox **f**, 2-iminopiridina **g**, y salicilaldiminato **h**, los cuales presentan características estructurales similares.

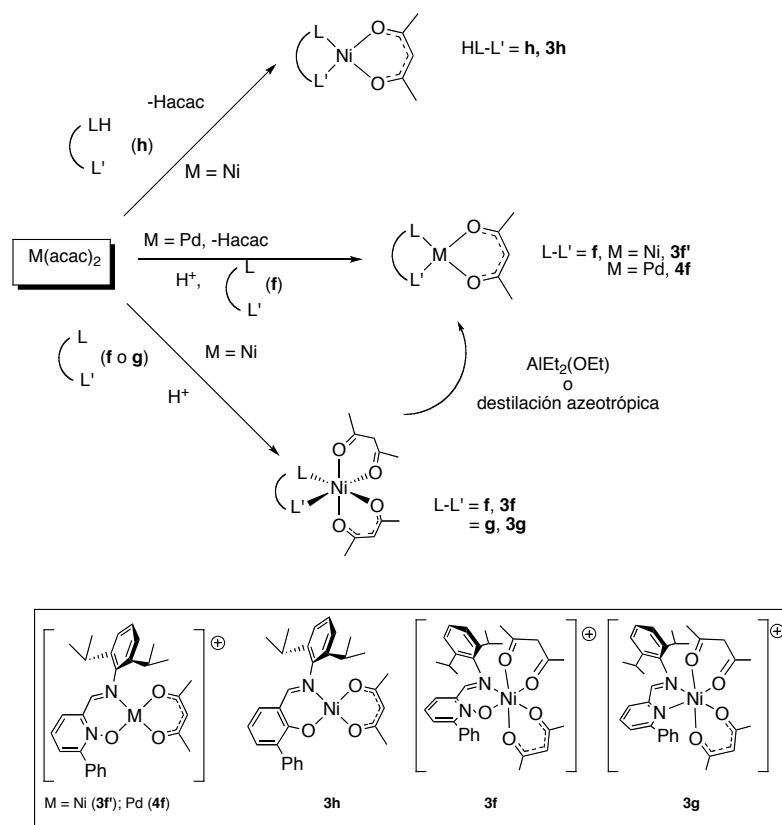


**Esquema 11**



En la síntesis de los correspondientes complejos, hemos seguido procedimientos inspirados en los métodos descritos por Chen (Esq. 12). El complejo de salicilaldiminato **3h** se obtiene haciendo reaccionar el ligando **h** con  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  en tolueno bajo reflujo, al tiempo que se elimina la acetilacetona formada por destilación azeotrópica. El producto se obtiene como un sólido diamagnético, de color verde amarillento. Sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  presentan las señales características del ligando acetilacetonato y salicilaldiminato en proporción 1:1, y están por tanto de acuerdo con la estructura propuesta.

En la preparación de los complejos análogos que incorporan los ligandos neutros **f** y **g**, es necesario incorporar una fuente externa de  $\text{H}^+$ , para que uno de los ligandos pentadionato pueda ser eliminado en forma de acetilacetona. Con este fin, se ha empleado el ácido  $[\text{H}(\text{OEt}_2)]^+[\text{BArf}_4]^-$  ( $\text{Arf} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2$ ), cuyo anión tetraarilborato se caracteriza por su escasísima capacidad de coordinación al centro metálico. Cuando el ácido se añade sobre una disolución de acetilacetonato de níquel y del correspondiente ligando en éter dietílico a la temperatura ambiente, se produce un viraje de color instantáneo de verde a amarillo, indicativo de la formación de los complejos **3f** y **3g**, que se aíslan con facilidad como sólidos paramagnéticos del mismo color. El acetilacetonato de paladio reacciona de manera análoga, dando origen al derivado **4f**. A diferencia de los derivados de níquel anteriores, el complejo de paladio es diamagnético, y sus espectros de RMN presentan las características esperadas. Los espectros de masas ESI de los tres derivados catiónicos presentan una señal positiva correspondiente a los iones  $[\text{M}(\text{L})(\text{acac})]^+$  ( $\text{L} = \text{f o g}$ ), lo cual sugiere que presentan la misma composición. Sin embargo, en los espectros IR de los derivados **3f** y **3g**, además de las señales características de los ligandos **f** o **g**,  $\text{acac}$  y del anión  $[\text{BArf}_4]^-$ , se observa una absorción a  $1725\text{ cm}^{-1}$ , que indica la presencia de acetilacetona neutra, la cual se encuentra ausente en el complejo **4f** (Fig. 10). Los datos analíticos obtenidos para ambos complejos (**3f** y **3g**) son coherentes con la presencia de una unidad adicional de acetilacetona neutra ( $\text{Hacac}$ ), aunque la adición de este fragmento apenas modifica los porcentajes teóricos de C y H. Por otra parte, las medidas de la susceptibilidad magnética proporcionan para ambos complejos valores relativamente bajos de  $\mu_{\text{eff}}$ , 2,9 M. B. Este valor del momento magnético es el esperado si el ión central alcanza un entorno de coordinación octaédrica como resultado de la presencia del ligando  $\text{Hacac}$  bidentado adicional.

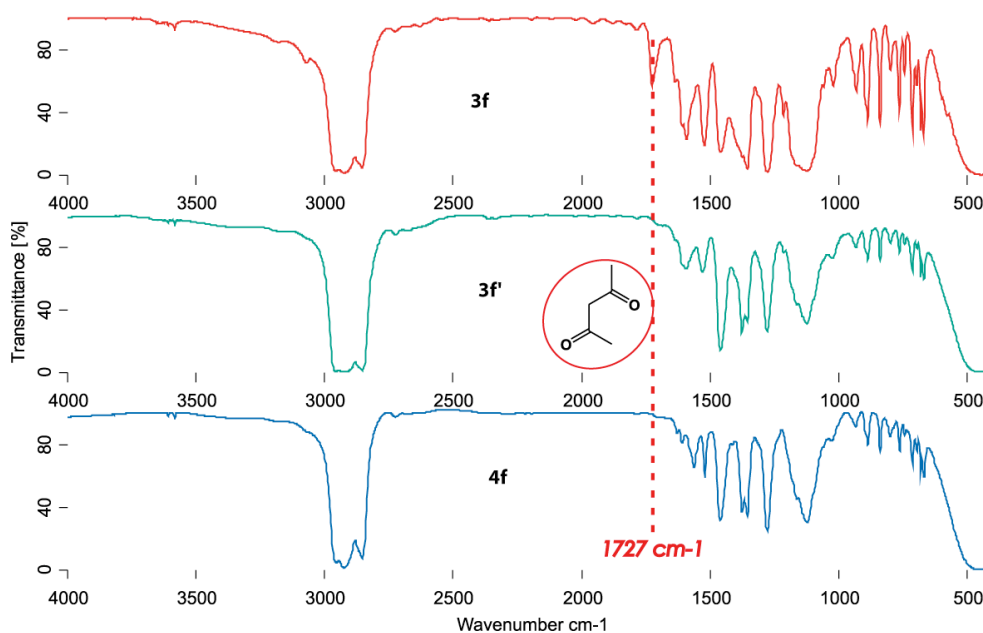


Esquema 12

Los intentos que hemos realizado para preparar derivados organometálicos alquílicos estables a partir de **3f** han proporcionado una evidencia adicional de la presencia de Hacac en este complejo. Cuando éste se hace reaccionar con  $\text{AlEt}_2(\text{OEt})$ , se obtiene un nuevo compuesto paramagnético, **3f'**, de color marrón, cuyo espectro IR es muy similar al de **3f**, excepto por la ausencia de la absorción característica a  $1725\text{ cm}^{-1}$ . Dado que el paramagnetismo es sumamente inusual en los complejos alquílicos de níquel,<sup>[76]</sup> esta característica sugiere que el nuevo producto es un complejo de coordinación, que resulta de la abstracción del ligando Hacac por el reactivo organoaluminico. Esta conclusión se ve avalada por los datos analíticos del complejo, que se ajustan a la composición esperada (como se ha mencionado, muy similar al de su precursor), y por el espectro de masas ESI, que muestra la señal característica del ión  $[\text{Ni}(\text{f})(\text{acac})]^+$ , y es por tanto indistinguible del de **3f**. El magnetismo de este complejo contrasta con el diamagnetismo de los complejos de níquel **3h** y de paladio **4f**, que con seguridad presentan estructuras plano-cuadradas. El

bajo valor de su momento magnético ( $\mu_{\text{eff}} = 2,29$  M. B.), sugiere que no presenta una configuración tetraédrica sencilla, sino que se trata de un dímero similar a la que se da en los complejos halogenados, o de un oligómero de mayor nuclearidad.

El hecho de que ni los espectros de masas de electrospray de **3f** ni de **3g** reflejen la presencia del ligando Hacac indica que éste se coordina débilmente al centro metálico, y puede ser eliminado con cierta facilidad. De acuerdo con esto último, el ligando acetilacetona es eliminado del complejo **3f** por destilación azeotrópica con tolueno, lo que proporciona un método alternativo para la preparación de **3f'**.



**Figura 10.** Espectros IR de los complejos **3f**, **3f'** y **4f**

### 3. Complejos organometálicos de Ni y Pd estabilizados por ligandos PymNox.

La síntesis y el estudio de derivados organometálicos constituye un aspecto de interés considerable en polimerización de olefinas.<sup>[76, 77]</sup> El interés de estos compuestos es doble: por un lado estos complejos pueden actuar como catalizadores de un solo componente, ya que contienen enlaces M-C reactivos, capaces de experimentar la inserción del monómero, y por tanto de iniciar el proceso de crecimiento de la cadena polímera en ausencia de cocatalizadores. Esta propiedad es especialmente valiosa cuando se intenta llevar a cabo reacciones de polimerización que implican monómeros polares, ya que estos

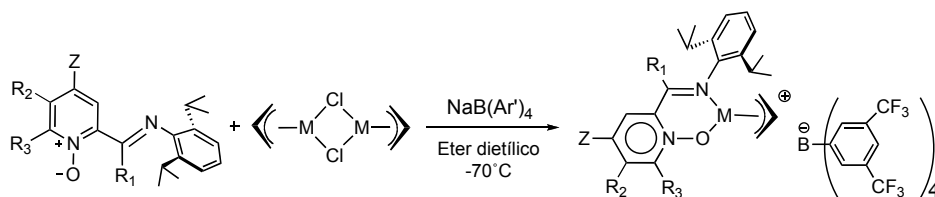
pueden reaccionar con el cocatalizador. Por otra parte, los complejos organometálicos proporcionan modelos muy adecuados para el estudio del mecanismo de la reacción, en primer lugar desde el punto de vista estructural, ya que estos compuestos se encuentran estrechamente relacionados con las especies que participan de hecho en el ciclo catalítico, y en segundo lugar en lo que respecta a la investigación mecanicista propiamente dicha, que se ve considerablemente simplificada al prescindir del cocatalizador. En el caso concreto de los catalizadores PymNox, la síntesis de derivados organometálicos presenta un interés adicional, ya que, como se mencionó en la Introducción de este capítulo, son muy escasos los ejemplos de complejos organometálicos de los elementos de la parte derecha de las series de transición, que contienen ligandos donadores *N*-óxido. La síntesis y aislamiento de derivados organometálicos de Ni y Pd de los ligandos PymNox constituye por tanto una prueba adicional de la capacidad de estos últimos para sustentar especies organometálicas que contienen enlaces M-C reactivos, sin que éstas se reduzcan de inmediato perdiendo la función *N*-óxido.

### 3.1. Complejos alílicos de los ligandos PymNox y relacionados.

Los complejos  $\pi$  de alilo han sido empleados algunas veces como precursores catalíticos en sistemas de un solo componente. Sin embargo, estos compuestos no experimentan reacciones de inserción con facilidad, por lo que sus aplicaciones no son muy numerosas en este aspecto.<sup>[78, 79]</sup> Por otra parte, los derivados de níquel y paladio son compuestos diamagnéticos, en general estables y fáciles de preparar, estructuralmente relacionados con las especies activas implicadas en la reacción de polimerización y por lo tanto constituyen una fuente de información adicional acerca de las mismas.

#### a. Síntesis de los complejos.

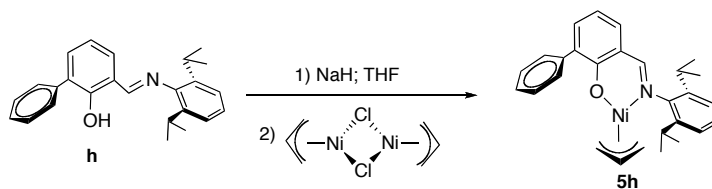
Los complejos alílicos catiónicos de níquel **5a** – **5f** y paladio **6a** y **6c-6f** se preparan por un mismo procedimiento, que consiste en hacer reaccionar los complejos dímeros  $[M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$  con el correspondiente ligando en presencia de la sal sódica NaBARf<sub>4</sub> (Arf = 3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (Esq. 13). Estos productos precipitan por adición de hexano con elevado rendimiento en forma de sólidos microcristalinos o aceites, de color rojo anaranjado los derivados de Ni y amarillo verdoso los de paladio. Todos ellos cristalizan por difusión lenta de hexano en una disolución de éter dietílico, obteniéndose así agujas cristalinas que en la mayor parte de los casos poseen calidad suficiente para cristalografía de rayos X de monocristal.



	M	R1	R2	R3	Z
5a	Ni	H	H	H	H
5b	Ni	Me	H	H	H
5c	Ni	H	H	H	NO <sub>2</sub>
5d	Ni	H	H	H	OMe
5e	Ni	H	benzo		H
5f	Ni	H	Ph	H	H
6a	Pd	H	H	H	H
6c	Pd	H	H	H	NO <sub>2</sub>
6d	Pd	H	H	H	OMe
6e	Pd	H	benzo		H
6f	Pd	H	Ph	H	H

**Esquema 13.** Síntesis de complejos alílicos catiónicos de Ni y Pd

Con fines de comparación, se ha preparado asimismo el complejo alílico neutro **5h**, que contiene el ligando salicaldiminato **h**, ya que no se han descrito en la bibliografía la estructura cristalina de ningún derivado de este tipo. La síntesis de este complejo se ha llevado a cabo de manera análoga la de los complejos catiónicos, salvo que en este caso, el ligando aniónico se introduce en forma de sal sódica, previamente generada por desprotonación con NaH (Esq. 14).



**Esquema 14**

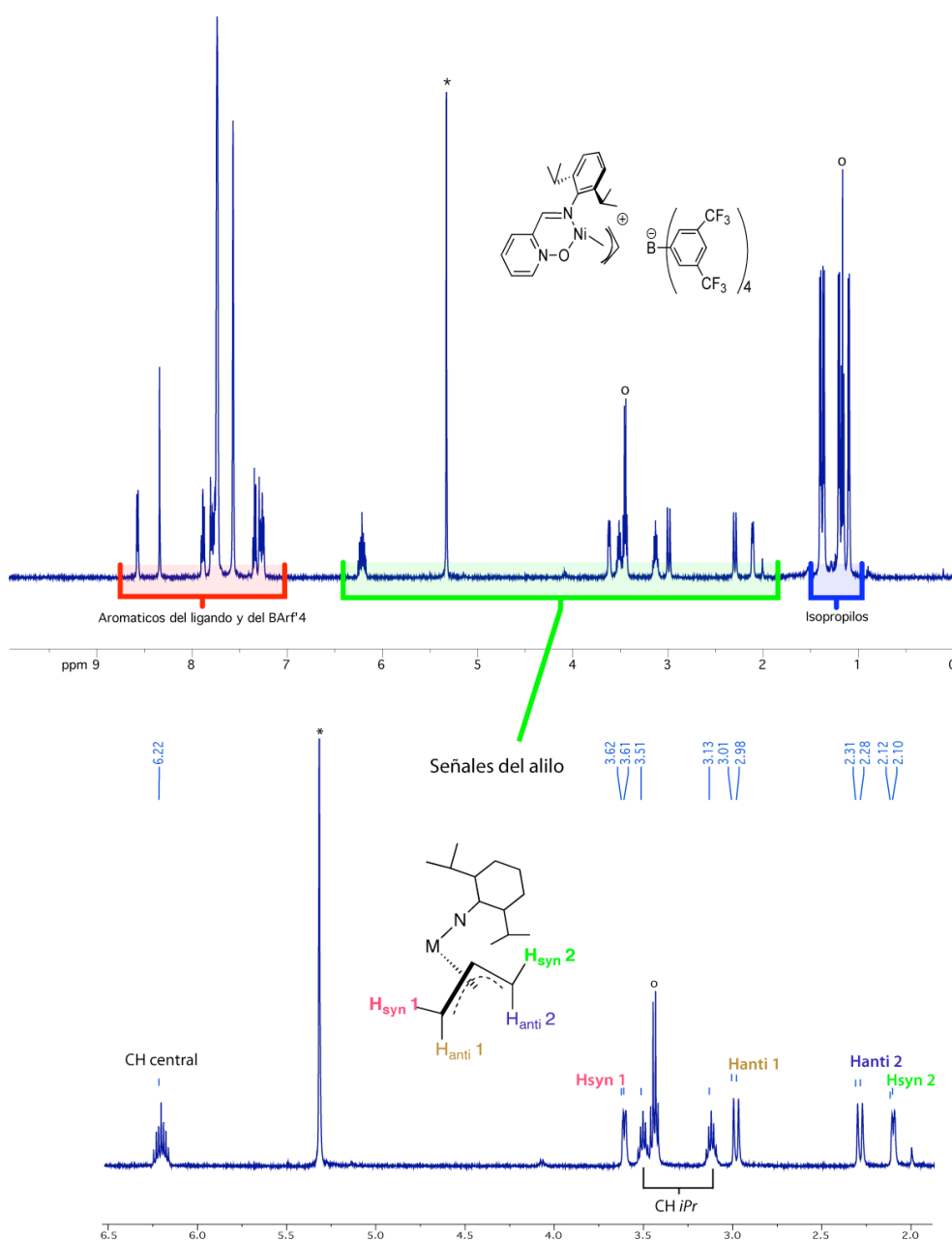
En general, los derivados alílicos son muy estables tanto en estado sólido como en disolución, y resisten la acción del aire por períodos limitados de tiempo, excepto los derivados del ligando nitrado **c**, los cuales se descomponen con facilidad. Han sido

caracterizados por espectroscopia IR, UV-VIS, RMN (mono y bidimensional). espectrometría de masas, análisis elemental, y en la mayor parte de los casos, difracción de rayos X de monocristal.

b. Caracterización espectroscópica.

El complejo **5a** puede ser considerado el arquetipo de la serie, por lo que a continuación se describen sus propiedades espectroscópicas, haciendo mención de las de otros complejos en las ocasiones en que se den diferencias significativas.

En la figura 11 se representa el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de este compuesto, en el que se pueden distinguir tres zonas principales. La región situada a campo bajo, entre 9 y 5,5 ppm, contiene señales debidas al ligando PymNox: los protones del anillo heterocíclico, del sustituyente aromático del átomo de nitrógeno, y el protón aldimínico, que aparece como una singlete a  $\delta$  8,34 ppm. En la región intermedia, entre 6,5 y 2 ppm se encuentran las señales del grupo alilo: la del hidrógeno central ( $\delta$  6,21 ppm) y las de los dos grupos metileno, que son inequivalentes, y originan cada uno de ellos una señal para el átomo de hidrógeno *syn* y otra para el *anti*. Estas últimas se distinguen con facilidad por el valor de la constante de acoplamiento con el hidrógeno central, que es mayor para los segundos (unos 14 Hz) que para los primeros (7 Hz). Además, se observan en esta zona dos quintetes debidos a los grupos CH isopropílicos, los cuales deben su inequivalencia a la presencia del ligando alilo, que rompe el plano de simetría molecular, y a la ausencia de giro en el fragmento arílico. Es digno de mención el hecho de que estas señales aparecen agudas y bien resueltas, lo que indica que cualquier proceso dinámico en que participe el grupo alilo es lento en la escala de tiempo de RMN. Las únicas excepciones a esta regla son los derivados de níquel **5c** y de paladio **6c**, en los que las señales contenidas en esta región aparecen anchas. Por último, en la zona situada a campo alto, se observan cuatro señales doblete debidas por los grupos metilo isopropílicos, los cuales presentan carácter diastereotópico.

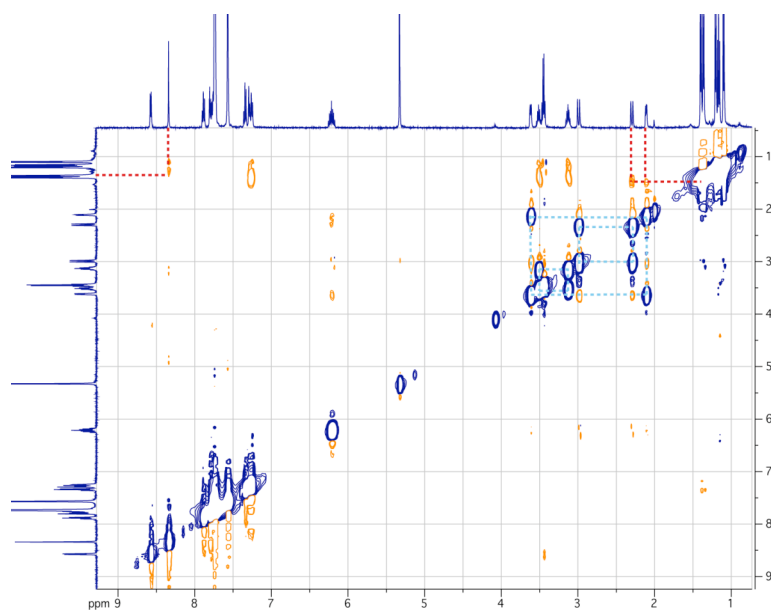


**Figura 11.** Espectro de  $^1\text{H}$  del complejo **5a** (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) mostrando la asignación de las distintas señales. Las señales marcadas corresponden al éter dietílico de cristalización ( $^{\circ}$ ) y a la señal residual del disolvente deuterado (\*).

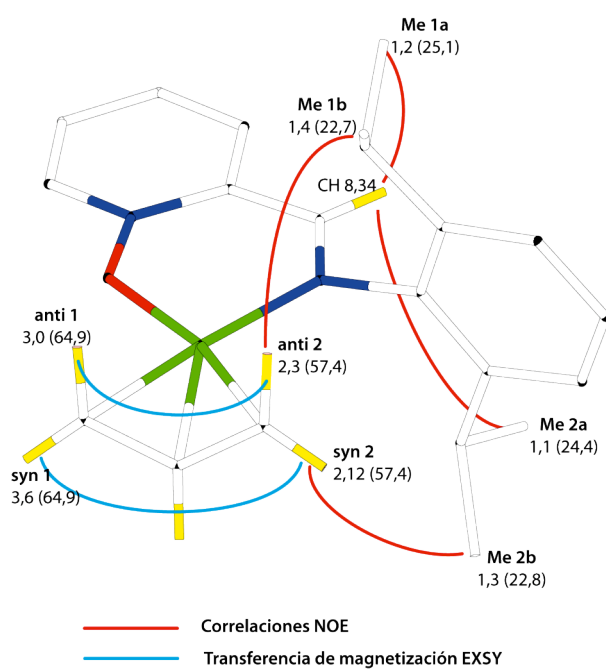
El espectro bidimensional NOESY/EXSY (Fig. 12) proporciona abundante información, que permite asignar con precisión las señales anteriores, y revela la existencia de procesos dinámicos, cuyo efecto no es perceptible en los espectros monodimensionales debido a su lentitud. Estos espectros presentan señales de correlación con fase negativa (azul) o positiva (anaranjado). Las primeras corresponden a las interacciones NOE, que denotan la proximidad espacial de los núcleos, en tanto que las segundas son debidas al fenómeno de transferencia de magnetización, causados por procesos dinámicos de intercambio químico. Entre las correlaciones de tipo NOE que se dan en el espectro de **5a**, se encuentra la que vincula la señal del protón aldimínico ( $N=CH$ ) con las dos señales doblete situadas a campo más alto en el espectro, que corresponden a los grupos metilo que, en cada grupo isopropilo, se aproximan al primero. Por otro lado, las otras dos señales de metilo presentan una correlación NOE con las señales *syn* y *anti* de uno de los grupos  $CH_2$  del grupo alilo, que aparecen a  $\delta$  2,29 y 2,11 ppm, que se encuentra en *cis* al fragmento imina. Por tanto, las señales del otro grupo metileno, situado en *cis* al átomo de oxígeno son las que aparecen a campo más bajo ( $\delta$  3,00 y 3,59 ppm). Estas relaciones espaciales se muestran de manera esquemática en la figura 13.

No todos los complejos presentan estas relaciones NOE. Sólo el espectro NOESY del derivado neutro **5h** se detectan correlaciones similares, que de nuevo implican a las señales del grupo alilo situadas a campo más alto. Sin embargo, puesto que la distribución de las señales del grupo alilo sigue un mismo patrón característico en todos los espectros, tanto de los derivados de Ni como de Pd, es razonable generalizar las conclusiones anteriores al resto de los complejos, identificando las señales que aparecen a campo más alto con el grupo que se encuentra en *cis* al grupo imino.



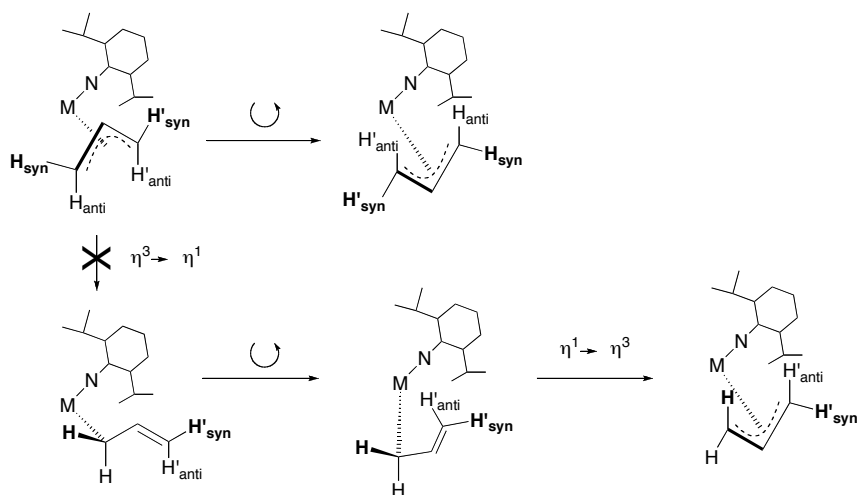


**Figura 12.** Espectro NOESY / EXSY del complejo **5a**.



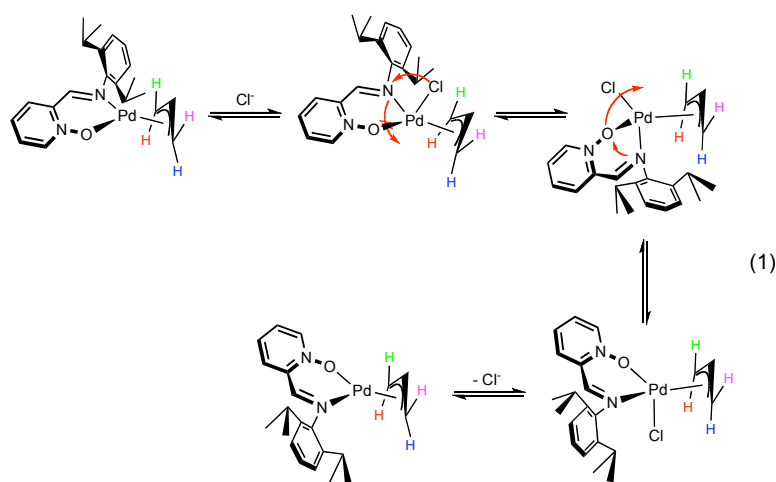
**Figura 13.** Representación esquemática de las relaciones espaciales del complejo **5a** deducidas de su espectro NOESY.

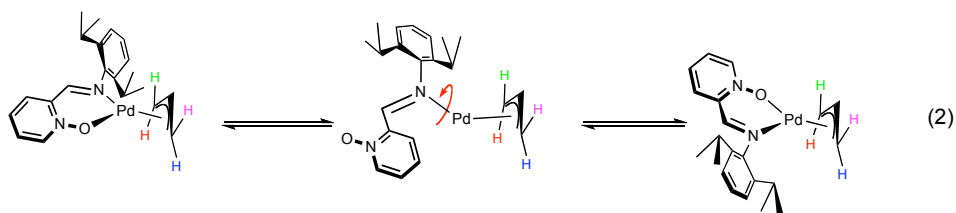
El mismo proceso de rotación aparente del ligando alilo se evidencia en los espectros NOESY de toda la serie de alilos catiónicos, tanto los de Ni como los de Pd. En el caso de los derivados del ligando nitrado **c**, **5c** y **6c**, se observa además un ensanchamiento de las líneas correspondientes a los grupos alilo e isopropilo, lo que indica que el proceso fluxional es considerablemente más rápido en ambos casos. El derivado neutro **5h** presenta un comportamiento diferente, ya que su espectro NOESY no presenta señales EXSY de intercambio químico.



En los complejos alílicos de los elementos del grupo 10, los procesos fluxionales que implican la rotación aparente de dicho ligando no son raros. Con frecuencia, estos procesos

requieren la asociación de un ligando adicional, lo que da lugar a especies pentacoordinadas,<sup>[80]</sup> conformacionalmente lábiles. De manera menos frecuente, se han considerado también mecanismos disociativos, que implican la formación de especies fluxionales tricoordinadas.<sup>[81]</sup> Gomes.<sup>[82]</sup> ha propuesto recientemente que los complejos de níquel pueden experimentar la rotación efectiva del ligando alilo respecto al fragmento metálico, que transcurre a través de un intermedio tetraédrico, de alto espín. Si bien no se puede descartar que este mecanismo opere en los derivados PymNox de níquel, no parece probable en el de los de paladio, ya que la energía de la configuración de alto espín resulta prohibitivamente alta para los elementos del segundo o tercer período. Así pues, el movimiento aparente de rotación del ligando alilo se explica mejor en su conjunto a través de mecanismos que implican la asociación de un ligando adicional (este podría ser una impureza presente en el medio, como el éter dietílico de cristalización, que se encuentra en algunas de las muestras, o trazas de ión cloruro presentes en el disolvente, Ec. 1; Esq. 16). Aunque menos probable, no se puede descartar el mecanismo disociativo que implica la disociación del enlace metal-oxígeno (Ec. 2; Esq. 16). Ambos mecanismos pueden explicar también la mayor velocidad con la que ocurre el proceso fluxional en los derivados alílicos del ligando **c**, ya que la débil capacidad donadora del mismo incrementa la acidez de Lewis del centro metálico (responsable de la formación de especies pentacoordinadas), y facilita también la disociación del enlace M-O.





Esquema 16

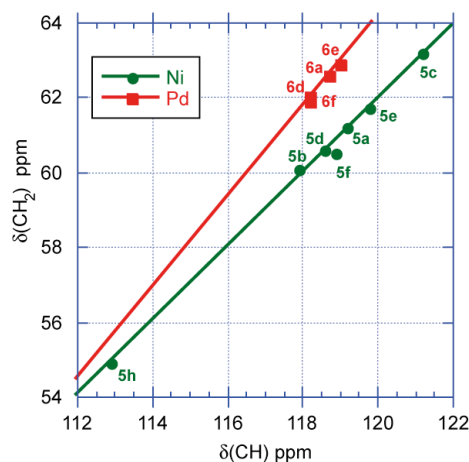
En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos de tipo **5** y **6**, el ligando alilo origina tres señales: la correspondiente al carbono central, que aparece entre 110 y 120 ppm, y las de ambos grupos metileno, que originan dos señales en la región comprendida entre 40 y 70 ppm. Los espectros bidimensionales de heterocorrelación  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  indican que en todos los complejos las resonancias de  $^{13}\text{C}$  siguen la misma secuencia que las de  $^1\text{H}$ , es decir, que al grupo  $\text{CH}_2$  cuyas señales aparecen a campo más bajo en el espectro de  $^1\text{H}$  le corresponde también la resonancia más desapantallada en el de  $^{13}\text{C}$ . En el caso de los complejos **5a** y **5f**, esta última señal se identifica con el grupo metileno situado en trans al átomo de nitrógeno. Como se ha discutido con anterioridad, la similitud que se observa en la forma y secuencia de las señales de  $^1\text{H}$  de toda la serie, sugiere que resulta razonable generalizar esta conclusión. En la tabla 2 se presentan los desplazamientos químicos de estas señales.

Los desplazamientos químicos de las resonancias alílicas de  $^{13}\text{C}$  proporcionan dos tipos de indicaciones. En primer lugar, sus posiciones informan acerca de la capacidad donadora del ligando quelatante. Al encontrarse el grupo metileno central en una posición simétrica respecto a los dos átomos donadores N y O de dicho ligando, cabe esperar que ambos influyan por igual en el desplazamiento químico de su resonancia de  $^{13}\text{C}$ . Además, se observa que entre el desplazamiento químico de esta señal y el promedio de las de los dos átomos de carbono más externos del grupo alilo existe una relación de proporcionalidad, o lo que es lo mismo, que ambas magnitudes reflejan de la misma manera la influencia electrónica del coligando. Al representar estos parámetros en un gráfico (Fig. 14), se observa que los complejos se alinean en una recta cuya pendiente se aproxima a la unidad. Como se puede observar, el dato correspondiente al derivado salicilaldiminato **5h** se alinea muy bien con el resto de los derivados PymNox de níquel, pero se sitúa en una región situada a campo más alto, lo que sugiere que la mayor capacidad donadora del ligando aniónico contribuye a aumentar el apantallamiento los núcleos del ligando alilo. En esta serie de complejos, la secuencia es la misma que se deduce de las distancias de enlace N-O

en los ligandos libres, parámetro que, como se recordará, se relaciona con su capacidad donadora. La única excepción es el derivado acetaldiminico **5b**. La posición de este complejo en el extremo inferior de la serie PymNox indica que el sustituyente metilo contribuye a incrementar de forma significativa la capacidad donadora del grupo imino respecto al los derivados formaldimino. Por otra parte, la posición de los derivados de níquel y paladio **5d** y **6d** en el gráfico sugiere que el efecto donador de electrones del grupo OMe es moderado, ya que los desplazamientos químicos de sus señales apenas se distinguen de los complejos del ligando **f**.

Compuesto	CH	$\delta$ C1 ( <i>trans a N</i> )	$\delta$ C2 ( <i>trans a O</i> )	$\Delta\delta = (\delta C1 - \delta C2)$	$\delta$ CH <sub>2</sub> prom.
<b>5a</b>	119,2	64,9	57,4	7,5	61,2
<b>5b</b>	117,9	62,6	57,5	5,1	60,1
<b>5c</b>	121,2	67,2	59,1	8,1	63,2
<b>5d</b>	118,6	64,1	57	7,1	60,6
<b>5e</b>	119,8	65,5	57,8	7,7	61,7
<b>5f</b>	118,9	64,1	56,8	7,3	60,5
<b>5h</b>	112	59,7	50,6	9,1	55,2
<b>6a</b>	119	64,6	61,2	3,4	62,9
<b>6c</b>	119,5	63,1	?	-	-
<b>6d</b>	118,2	63,2	60,3	2,9	61,8
<b>6e</b>	118,7	64,5	60,7	3,8	62,6
<b>6f</b>	118,2	63,5	60,3	3,2	61,9

**Tabla 2.** Desplazamientos químicos de las señales de  $^{13}\text{C}$  del ligando alilo en complejos PymNox y salicilaldiminato



**Figura 14.** Representación de los desplazamientos químicos de las señales de  $^{13}\text{C}$  del grupo alilo (CH frente a  $\text{CH}_2$ , promedio), para los complejos **5a – 5h** y **6a – 6f**

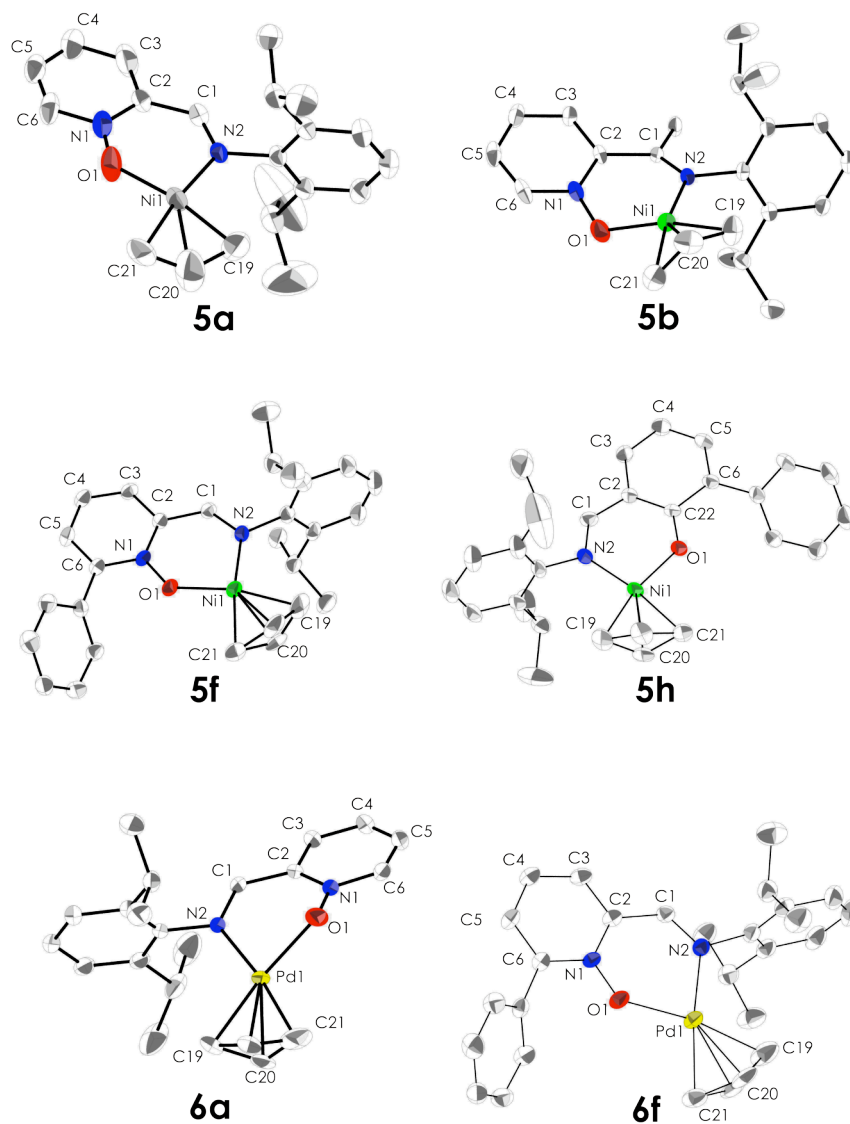
La separación que se da entre las resonancias de  $^{13}\text{C}$  de los grupos metileno ( $\Delta\delta$ ) constituye una segunda fuente de información sobre las características del ligando quelatante. El valor de  $\Delta\delta$  puede ser tomado como una medida de la anisotropía que impone el ligando quelato al alilo, como consecuencia de las diferentes propiedades electrónicas de los dos grupos donadores que se sitúan en *trans*,<sup>[83, 84]</sup> y puede tomar valores de 20 – 30 ppm si el ligando es muy asimétrico, como los que presentan un conjunto donador N, P. Llama la atención la escasa separación ( $\Delta\delta$ ) que se da entre las señales metilénicas, del orden de 7 – 8 ppm en los derivados de níquel, y solo de 2 – 4 ppm en los de paladio, lo que indica que las capacidades donadoras de los grupos imino y piridina *N*-óxido no son muy distintas. En la Introducción de este capítulo se discutió la importancia de este factor en el diseño de los catalizadores de polimerización que contienen ligandos “mixtos”, con grupos donadores diferentes. Un ligando equilibrado evita que las configuraciones *cis* y *trans* de la especie activa posean estabilidades demasiado distintas, de manera que la más estable representa un pozo de estabilidad en la que la actividad se ralentiza o se detiene. Resulta interesante comprobar que el valor de  $\Delta\delta$  es sólo ligeramente mayor en el complejo de salicilaldiminato **5h**, lo cual contribuye a resaltar el parecido entre los ligandos salicilaldiminato y PymNox. Por otra parte, conviene destacar que  $\Delta\delta$  toma valores muy similares pese a que existan grupos donadores o aceptores de electrones en el anillo aromático o en la función imina y, sin embargo, estos valores difieren de manera significativa al pasar de un metal a otro. Este efecto es probablemente debido al hecho de que, en realidad, la influencia electrónica de los grupos donadores no se deja sentir exclusivamente en el grupo metileno situado en *trans*, sino que ejerce también una cierta influencia del mismo signo (aunque de menor intensidad) en el  $\text{CH}_2$  *cis*, lo cual tiende a reducir el valor de  $\Delta\delta$  entre ambas señales.<sup>[84]</sup>

c. Estructuras cristalinas de los complejos alílicos.

En la figura 15 se representan las estructuras cristalinas de los complejos de níquel **5a**, **5b**, **5f** y **5h**, y de paladio **6a** y **6f**, y en la tabla 3 se recogen algunos datos seleccionados de distancias y ángulos de enlace. Como se puede apreciar, todos ellos presentan estructuras plano-cuadradas distorsionadas características de los derivados alílicos del grupo 10. Las distancias interatómicas intramoleculares se pueden considerar normales, aunque algunas de ellas merecen un comentario especial.

Las longitudes de los enlaces dativos M-N presentan valores típicos, similares a los que se dan en complejos de imina de Ni y Pd, y varían muy poco si se comparan los complejos de paladio o níquel entre sí. La única excepción es el complejo **5b**, en el que esta

distancia es algo mayor que en los restantes derivados de níquel. Esta diferencia puede ser atribuida al mayor impedimento estéreo motivado por el sustituyente metilo del grupo imina. El efecto de este grupo se transmite forzar una mayor apertura del enlace C1—N2—arilo, el cual pasa de aprox.  $115^\circ$  en **5a** a  $118^\circ$  en **5b**, aproximando el fragmento 2,6-diisopropilfenilo al centro metálico.



**Figura 15.** Representaciones ORTEP de los complejos alílicos **5a**, **5b**, **5f**, **5h**, **6a**, **6f**

Distancias (Å)	5a	5b	5f	5h	6a	6f
	X=N1	X=N1	X=N1	X=C22	X=N1	X=N1
X-O1 ( <i>d</i> )	1,330(5)	1,328(2)	1,333(3)	1,298(3)	1,324(3)	1,321(3)
O1-M	1,866(4)	1,8758(17)	1,8739(2)	1,8733(17)	2,091(2)	2,079(2)
N2-M	1,885(4)	1,9132(17)	1,892(2)	1,897(2)	2,077(2)	2,074(2)
M-C19	2,002(6)	1,998(2)	2,003(4)	2,007(3)	2,09	2,096(4)
M-C21	2,027(7)	2,025(2)	2,034(3)	2,033(3)	2,125	2,141(3)
C19-C20	1,344(9)	1,399(4)	1,258(10)	1,401(6)	1,531(9)	1,343(6)
C19-C20B	-	-	1,323	1,291	1,359	1,25
C20-C21	1,204(10)	1,337(4)	1,420(9)	1,371(5)	1,188(9)	1,407(6)
C20B-C21	-	-	1,397	1,416	1,385	1,398
<b>Ángulos (°)</b>						
X-O1-M ( $\alpha$ ) X=N1 o C22	125,9(3)	120,39(13)	127,89(17)	127,62(17)	120,32(16)	129,82(17)
O1-M-N2	96,29(17)	92,87(7)	94,74(9)	95,77(8)	86,36(9)	87,40(9)
C6-X-O1-M ( $\theta$ )	7,6	33,18	5,06	4,36	35,35	10,55

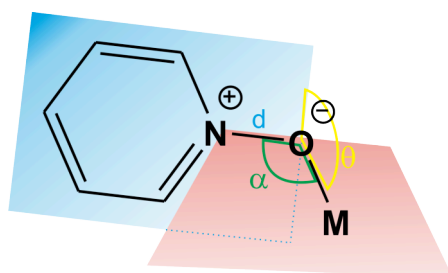
**Tabla 3.** Distancias y ángulos de enlaces seleccionados.

Conforme a las definiciones que se establecieron en la Introducción, la configuración del fragmento *N*-óxido puede ser definida de acuerdo con tres parámetros básicos: la distancia N—O (*d*), el ángulo N-O-M ( $\alpha$ ) y el ángulo diedro C6-N1-O1-M  $\theta$  (Fig. 16). La distancia N-O es prácticamente invariable, 1,32 – 1,33 Å, en todos los derivados PymNox, algo más larga que en los correspondientes ligandos libres y próxima al valor típico del enlace N-O sencillo (1,32 Å).<sup>[85]</sup> El ángulo  $\alpha$  es también similar en los distintos complejos y vale aproximadamente 125°. Sin embargo, el ángulo de torsión  $\theta$  puede tomar valores muy distintos, lo que indica una considerable flexibilidad del anillo quelato, cuya configuración puede ser plegada en forma de semisilla en complejos como **5b** y **6a** ( $\theta \approx 35^\circ$ ), o prácticamente plana en **5a** o **5f** ( $\theta \approx 5^\circ$ ). En el derivado de paladio **6f** se observa una situación intermedia, con  $\theta = 11^\circ$ . En comparación, el complejo salicilaldiminato **5h** presenta un anillo prácticamente plano, en el que el ángulo diedro análogo a  $\theta$  (C22-N-O-Ni) es de 4°, el valor mas pequeño de la serie.

Como se discutió en la Introducción, el valor del parámetro *d* y la escasa tendencia de los complejos *N*-óxido a adoptar una conformación plana reflejan la ausencia de carácter múltiple en el enlace N-O. Un enlace N-O sencillo en los ligandos PymNox sugiere que en éstos se da un efecto de acumulación de carga sobre el átomo de oxígeno, que aumenta su parecido con un ligando aniónico. Por el contrario, la planaridad de los complejos salicilaldiminato es probablemente consecuencia de la deslocalización de una parte de la



densidad electrónica del átomo de oxígeno en el anillo aromático, por medio de una interacción  $\pi$ . Por tanto, se puede decir que existe un efecto nivelador que tiende a igualar las capacidades donadoras de ambos tipos de ligandos. Este efecto se percibe en la longitud del enlace M-O, resulta ser prácticamente idéntica en los complejos isoestructurales **5f** y **5h** (1,89 Å). También en los derivados de paladio, la distancia Pd-O es similar a la que se da en los correspondientes complejos de arilóxido, y es por tanto compatible con un enlace covalente no dativo.<sup>[66, 79, 86]</sup>



**Figura 16.** Parámetros  $d$ ,  $\alpha$  y  $\theta$  en los complejos de *N*-óxido.

El examen de las distancias de enlace asociadas a los ligandos alilo proporciona una indicación de las capacidades donadoras relativas de los grupos donadores alilo y *N*-óxido. Al comparar las distancias M—C(19) (*trans* al oxígeno) y M—C(21) (*trans* al nitrógeno), se observa que la primera es sistemáticamente más corta que la segunda, lo que indica que el grupo imina presenta una mayor influencia *trans*, y por tanto constituye el donador  $\sigma$  más fuerte. De nuevo se constata un considerable parecido en las distancias de enlace M—C que se dan en los derivados PymNox y las que se observan derivado salicilaldiminato **5h**, que subraya la similitud entre ambos tipos de complejos que se percibe en los espectros de RMN. Resulta un tanto sorprendente que en este último complejo el grupo fenóxido, formalmente aniónico, sea también el que presente menor influencia *trans*. Esto viene a sustentar la idea, expuesta con anterioridad, de que en este tipo de compuestos existe una transferencia sustancial de densidad electrónica desde el átomo de oxígeno al fragmento aromático, a través de una interacción  $\pi$ .

En los complejos **5a** y **5b** se observa que el enlace CH—C(19)H<sub>2</sub> es aprox. 0,1 Å más largo que el CH—C(21)H<sub>2</sub>. En el resto de los complejos parece darse la misma tendencia, pero su apreciación resulta menos segura debido a que presentan un tipo de desorden muy común del grupo alilo, cuyo átomo central se distribuye con probabilidades

aproximadamente iguales a ambos lados del plano de coordinación. Numerosos complejos  $\eta^3$ -alílicos presentan este tipo de asimetría, que se puede interpretar como el resultado de la localización parcial del carácter de doble enlace en enlace situado en trans al grupo donador más fuerte (imina), como se muestra en la figura 17. El incremento del carácter olefínico de este carbono permite explicar el que sus señales de RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  aparezcan a campo más bajo que las del  $\text{CH}_2$  que se opone al átomo de oxígeno, a pesar de que las distancias  $\text{M}-\text{C}$  indican que el primero es un donador electrónico más fuerte.<sup>[87]</sup>

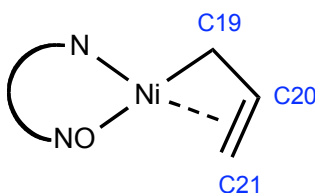


Figura 17

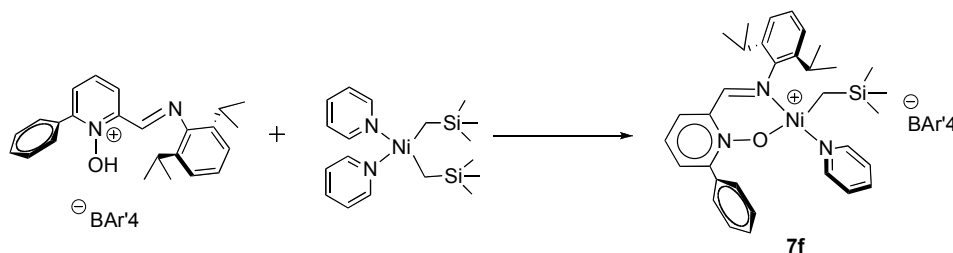
### 3.2. Derivados alquílicos del ligando PymNox f.

Los derivados alquílicos de Ni o Pd son en general sustancias reactivas, cuya estabilidad térmica es con frecuencia limitada, en especial en el caso de los primeros. La síntesis y el aislamiento de derivados de esta clase sustentados exclusivamente por ligandos donadores “duros”, como los PymNox, no constituye en general un objetivo trivial. En la Introducción de este capítulo se mencionan algunos ejemplos de derivados alquílicos de renio y de rodio estabilizados por óxidos de piridina. Además de ser especies muy poco comunes, sus propiedades son poco conocidas, por lo que la capacidad de los ligandos basados en óxidos de piridina para sustentar derivados organometálicos  $\sigma$  de los elementos del grupo 10 constituye un problema abierto.

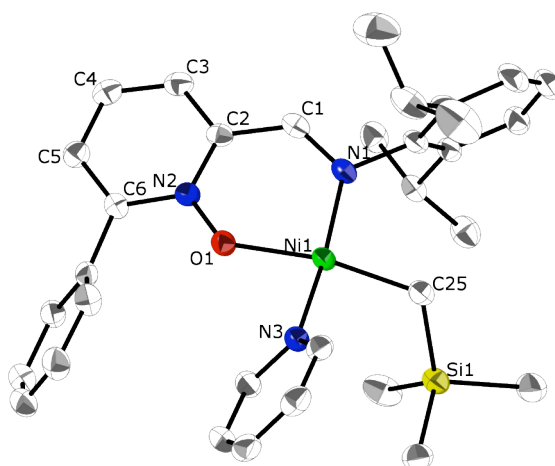
Durante los últimos años, en nuestro grupo de investigación nos hemos interesado en la síntesis de derivados alquílicos de los elementos Ni, Pd y Fe, estabilizados por ligandos relevantes en polimerización de olefinas.<sup>[88]</sup> Con frecuencia, estos ligandos contienen grupos reactivos, como las iminas. Si en estos casos se trata de llevar a cabo reacciones transmetalación por medio de reactivos convencionales, como los organolíticos u organomagnesianos, se pueden dar procesos secundarios, como la alquilación del ligando, que compiten con la reacción principal y limitan su rendimiento.<sup>[89]</sup> Evitamos este problema recurriendo a reacciones de desplazamiento de ligandos, en los que el fragmento organometálico deseado se introduce por medio de un precursor de tipo  $\text{ML}_2\text{R}_2$ , en los que L

es un ligando lábil, como por ejemplo la piridina. Los derivados de ciclooctadieno  $\text{PdR}_2(\text{cod})$  también son muy útiles en la preparación de derivados de paladio. Desafortunadamente, nuestras primeras investigaciones mostraron que los ligandos PymNox son donadores muy débiles, incapaces de desplazar la piridina o el ciclooctadieno, por lo que los intentos de extender nuestros métodos no tuvieron éxito en este caso concreto. También resultaron igualmente infructuosos otros procedimientos basados en reacciones de adición oxidante a complejos en bajo estado de oxidación. Por último, pudimos sintetizar algunos derivados alquílicos del ligando **f**, para lo cual usamos dos rutas diferentes, adaptadas a la síntesis de derivados de níquel y de paladio.

Para sintetizar el derivado de níquel, partimos del complejo  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Py}_2$ ,<sup>[90]</sup> uno de los más estables de su clase, y efectuamos la rotura selectiva de uno de los enlaces Ni-C, empleando el ácido conjugado del anteriormente mencionado ligando PymNox **f**. Este reactivo puede ser aislado previamente, si bien resulta más práctico generarlo in situ haciendo reaccionar cantidades equimoleculares del ligando con el ácido  $\text{H}(\text{OEt}_2)_2^+\text{BARf}_4^-$  (Esq. 17). La eliminación de uno de los grupos alquilo en forma de  $\text{SiMe}_4$  genera una vacante de coordinación, que facilita la entrada del ligando quelatante, y la posterior eliminación de uno de los ligandos piridina. El complejo alquílico, F6, cristaliza desde una mezcla de clorobenceno y pentano, en forma de cristales de color morado intenso adecuados para la difracción de rayos X de monocristal.



Esquema 17

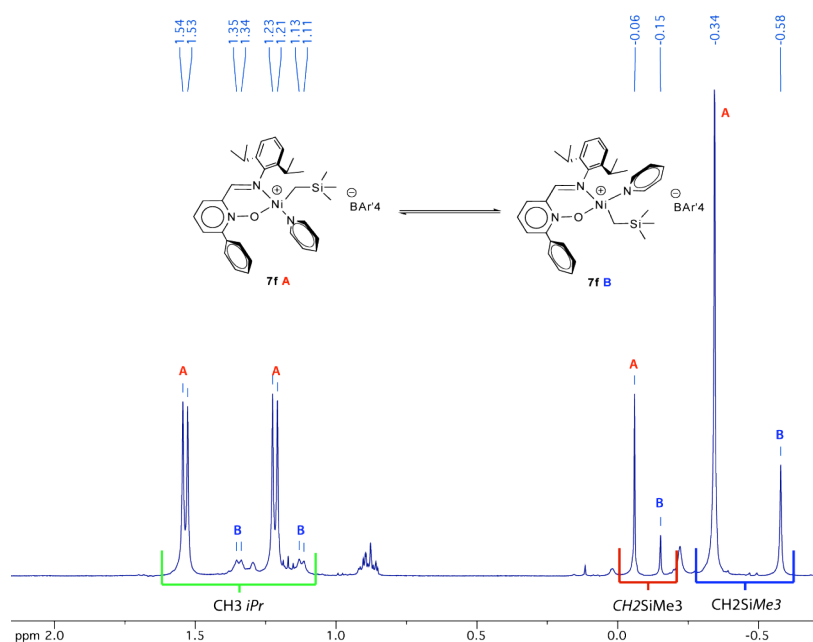


Distancias (Å)		Ángulos (°)	
N1-O1	1,316	N1-O1-Ni	129,44
O1-Ni	1,925	O1-Ni-N2	92,84
N2-Ni	1,883	C6-N1-O1-Ni	17,53
Ni-N3	1,912	C12-C7-C6-N1	58,72
Ni-CH2	1,954	C33-N3-Ni-O1	52,3
C18-C13-N1-C1		90,33	

**Figura 18.** Representación ORTEP del complejo **7f** y distancias y ángulos de enlaces seleccionados

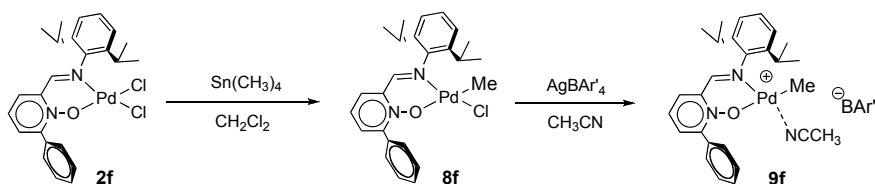
En la figura 18 se muestra la estructura cristalina del complejo **7f**. Como se puede observar, el complejo retiene la función *N*-óxido inalterada. El átomo de níquel presenta un entorno de coordinación plano cuadrado, ligeramente distorsionado, en el que el grupo alquilo se sitúa en trans respecto al átomo de oxígeno. Puesto que los dos grupos más voluminosos ( $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  y el NAr) se encuentran en posiciones mutuamente cis, cabe concluir que la conformación del complejo viene determinada por factores electrónicos. Estos tienden a evitar los grupos cuya capacidad donadora  $\sigma$  es más fuerte se sitúen en posiciones mutuamente trans (efecto antisimbiótico). Al encontrarse alineado con el grupo alquilo, el fragmento *N*-óxido se comporta en este complejo como un donador electrónico más débil que la imina, en buen acuerdo con lo que indica el análisis de las estructuras de los derivados alílicos. La elongación del enlace Ni-O en **7f** (1,925 Å) respecto a lo que se observa en los anteriores alilos (~1,87 Å) refleja la fuerte influencia trans del grupo alquilo. Mientras tanto, la distancia Ni-N(imina) es prácticamente la misma en ambos tipos de complejos. El anillo quelato se encuentra ligeramente flexionado, y el ángulo diedro  $\theta$  toma un valor de 18°, que es intermedio entre los extremos encontrados en la serie de los derivados alílicos.

Los espectros de RMN del complejo **7f** están de acuerdo con lo que cabe esperar conforme a la estructura que se observa en el estado sólido. Los núcleos del fragmento alquílico  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  se encuentran fuertemente apantallados y sus señales se identifican con facilidad por estar situadas en el extremo de campo alto del espectro ( $^1\text{H}$  RMN:  $\delta$  -0,059 ( $\text{CH}_2$ ) y -0,34 ( $\text{SiMe}_3$ );  $^{13}\text{C}$ :  $\delta$  1,39 ( $\text{CH}_2$ ) y 0,64 ( $\text{SiMe}_3$ )). En la figura 19 se muestra una ampliación de esta región en el espectro de protón; como se puede observar, además de las resonancias correspondientes a la especie química principal, se observan otras, de intensidad mucho menor que pueden ser asignadas al isómero opuesto del complejo **7f B**. La integración de las señales de  $\text{SiMe}_3$  indica que ambos compuestos se encuentran en proporción 1:4,4 correspondiente a una diferencia de energía libre muy pequeña, del orden de 0,81 Kcal/mol. Aunque los espectros monodimensionales de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  no proporcionan información directa sobre la configuración de estas especies, es razonable asumir que la especie más abundante corresponde a la configuración que se encuentra en estado sólido. El espectro bidimensional NOESY tampoco resulta informativo a este respecto, ya que no presenta relaciones NOE selectivas que aporten información sobre las posiciones relativas de los ligandos  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  o piridina. Sin embargo, en este espectro se pueden apreciar picos cruzados con fase negativa (EXSY) que vinculan de manera sistemática las señales homólogas de ambos isómeros, lo que indica que éstos se intercambian a la temperatura ambiente en una escala de tiempo de 1 seg.



**Figura 19.** Ampliación de la región de campo alto del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **7f**.

La síntesis del derivado alquílico de paladio se lleva a cabo en dos etapas (Esq. 18). En primer lugar, se obtiene el correspondiente derivado monometilado **8f**, usando  $\text{SnMe}_4$  como reactivo de transmetalación selectivo. Esta reacción encuentra un precedente inmediato en la síntesis del complejo  $\text{Pd}(\text{Me})(\text{Cl})(\text{cod})$ , descrita por Vrieze en 1993.<sup>[91]</sup> En cambio, el uso de agentes alquilantes más reactivos, como el  $\text{MgMe}_2$  conduce a la formación de un precipitado oscuro de  $\text{Pd}(0)$ . A continuación, el complejo **8f** se convierte en el derivado catiónico **9f** por tratamiento con la sal  $\text{AgBARf}_4$  en acetonitrilo.



Esquema 18

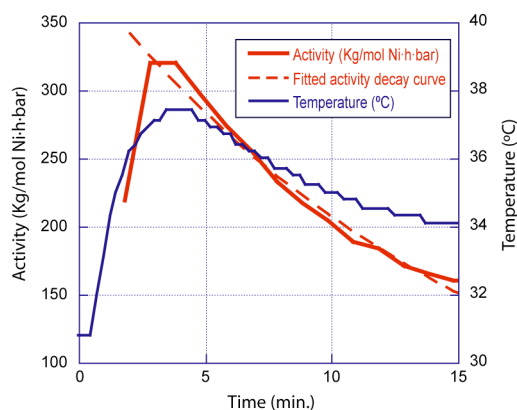
El complejo **9f** es un sólido de color verdoso de bajo punto de fusión, por lo que incluso las muestras analíticamente puras suelen presentar un aspecto aceitoso a la temperatura ambiente. En el espectro NOESY de ambos se observan picos cruzados NOE entre la resonancia debida al metilo enlazado al átomo de Pd y una de las señales de isopropilo, lo cual indica que el isómero más favorecido es, nuevamente, el que presenta el grupo alquilo en *trans* al átomo de oxígeno. Los espectros de RMN de **8f** y **9f** presentan las señales esperadas conforme a la formulación propuesta, y no presentan señales detectables del isómero menos favorable, a diferencia de lo que ocurre en el caso del derivado de Ni **7f**. El que en estos derivados de paladio el balance energético favorezca de manera más marcada esta configuración es posiblemente debido a la ausencia de interacciones estéricas desfavorables entre el grupo metilo y el fragmento 2,6-diisopropilo. Por el contrario, el mayor tamaño del fragmento  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ , unido al menor radio del átomo de Ni podrían contribuir a desestabilizar esta configuración en el compuesto **7f B**, disminuyendo la diferencia de energía entre los dos isómeros.

## B. Catálisis

### 1. Reacciones de polimerización del etileno y de copolimerización de etileno y acrilato de metilo con los precursores halogenados

#### 1.1. Homopolimerización del etileno catalizada por los halocomplejos PymNox.

Todos los complejos de níquel PymNox (**1a** – **1f**) dan lugar a catalizadores activos en la polimerización u oligomerización del etileno por tratamiento con MMAO o clorodietil aluminio (DEAC). Al contrario, el complejo de paladio **2f** no se pudo activar bajo las mismas condiciones. La tabla 4 recoge los datos de actividad de estos catalizadores y la caracterización de los polímeros se presentan en la tabla 5. Todos los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de tipo Fischer-Porter con agitación magnética, inmerso en un baño termostático de agua. El reactor se cargaba con el disolvente y el catalizador bajo atmósfera de nitrógeno y a continuación se presurizaba varias veces con etileno para eliminar la atmósfera original de nitrógeno. Tras permitir al sistema alcanzar el equilibrio a la presión y temperatura de trabajo, el experimento se iniciaba por inyección del cocatalizador a través de un septum. A lo largo del experimento, la presión se mantenía constante mediante un manorreductor. El suministro de etileno se tomaba desde un recipiente externo, de volumen conocido, cuya presión se medía de manera continua para determinar el consumo del monómero en función del tiempo. En algunos experimentos, se equipó el reactor con un termopar que permitía registrar la temperatura interna a lo largo del experimento (Véase la parte experimental). La figura 20 muestra el perfil típico de las curvas de actividad instantánea y de temperatura interna de un experimento de polimerización, que corresponde aquí a la entrada 9 de la tabla 4.



**Figura 20**

Como se puede ver, el perfil de la curva de temperatura es aproximadamente parejo al de la actividad catalítica instantánea, esta última calcula a partir de los datos de consumo de etileno. En general, la actividad catalítica instantánea muestra un máximo algunos minutos después de la adición del cocatalizador, seguido de un descenso gradual. El tiempo transcurrido desde el comienzo del experimento hasta que se alcanza el máximo de actividad mide la velocidad del proceso de activación, en tanto que la altura dicho máximo proporciona una indicación de la actividad intrínseca del catalizador en las condiciones elegidas. La parte decreciente de la curva se puede ajustar a una función exponencial, la cual permite calcular el tiempo aparente de vida media del catalizador, que mide su estabilidad bajo las condiciones experimentales. Los tres parámetros mencionados, actividad máxima, tiempo al que ocurre, y tiempo de vida media del catalizador, describen de manera aproximada el curso de cada experimento y se recogen en la tabla 4. Por otra parte, las curvas de actividad dan una indicación precisa del tiempo transcurrido hasta que desaparece por completo la actividad del catalizador. En el cálculo del promedio de actividad catalítica en cada experimento hemos tenido en cuenta este lapso de tiempo y no la duración total del experimento (en general, 25 min), ya que éste es un parámetro elegido por el experimentador de forma arbitraria. No obstante, en muchos de los experimentos la actividad catalítica se prolonga hasta su término, por lo que en la práctica ambos valores suelen coincidir.



Entrada	Cat. No.	Condiciones experimentales <sup>[a]</sup>					Resultados							
		R <sub>1</sub> /Z/R <sub>2</sub> <sup>[b]</sup>	[Ni] μM <sup>[c]</sup>	[Ni]/[Al] <sup>[d]</sup>	Tiempo (min)	Presión (bar)	Temp. Ext. (°C) <sup>[e]</sup>	Temp. Max. (°C) <sup>[f]</sup>	PE (grs)	Activ. Prom. <sup>[g]</sup>	Activ. Calc. <sup>[h]</sup>	Activ. Max. <sup>[i]</sup>	Tiempo Max. (min) <sup>[j]</sup>	t <sub>1/2</sub> (min) <sup>[k]</sup>
1	<b>1b</b>	Me/H/H	80	2000	36	5	30		2,00	832	800	1220	4	23
2	<b>1b</b>	Me/H/H	80	1500	22	5	30		0,84	572	524	944	5	13
3	<b>1b</b>	Me/H/H	80	1000	21	5	30		0,78	556	652	1080	4	15
4	<b>1b</b>	Me/H/H	80	500	25	5	30		0,67	404	456	812	6	15
5	<b>1b</b>	Me/H/H	80	100	26	5	30		0,58	336	336	540	5	n.d. <sup>[m]</sup>
6	<b>1a</b>	H/H/H	100	2000	17	5	30	40	2,15	760	984	2196	5	8
7	<b>1a</b>	H/H/H	80	1000	62	5	30		3,00	724	460	1028	5	32
8	<b>1a</b>	H/H/H	100	750	14	5	30	39	3,10	1328	1420	1980	3	14
9	<b>1a</b>	H/H/H	100	250	19	5	30	37	2,65	836	812	1280	3	11
10	<b>1a</b>	H/H/H	100	50	14	5	30	34	1,72	736	872	1092	6	32
11	<b>1a</b>	H/H/H	80	100 <sup>[l]</sup>	120	5	30		0,48	60	184	616	10	n.d. <sup>[m]</sup>
12	<b>1a</b>	H/H/H	80	10 <sup>[l]</sup>	30	5	30		0,00	0	0	0		
13	<b>1c</b>	H/NO <sub>2</sub> /H	80	2000		5	30	32	0,00	0	792	876	9	n.d. <sup>[m]</sup>
14	<b>1c</b>	H/NO <sub>2</sub> /H	80	1000	23	5	30	32	0,00	0	168	242	4	25
15	<b>1c</b>	H/NO <sub>2</sub> /H	80	250	19	5	30	31	0,00	0	20	132	2	n.d. <sup>[m]</sup>
16	<b>1d</b>	H/OMe/H	100	2000	21	5	30	33	0,81	232	452	792	3	13
17	<b>1d</b>	H/OMe/H	100	1000	22	5	30	35	1,30	356	340	976	3	17
18	<b>1d</b>	H/OMe/H	100	50	29	5	30	33	2,00	412	1192	1572	4	30
19	<b>1e</b>	H/H/Benz	80	1000	109	5	30		1,00	136	424	668	3	>50
20	<b>1f</b>	H/H/Ph	100	75	27	5	30	31	0,30	68	72	472	1	2
21	<b>1f</b>	H/H/Ph	100	50	14	5	30	40	4,20	1800	1472	2472	5	4
22	<b>1f</b>	H/H/Ph	100	50	20	5	30	36	2,20	660	588	1100	6	7
23	<b>1f</b>	H/H/Ph	100	50	26	5	30	40	3,50	808	720	2028	4	10
24	<b>1f</b>	H/H/Ph	100	50	30	3	30	31	0,04	12	30	60	9	n.d. <sup>[m]</sup>
25	<b>1f</b>	H/H/Ph	100	50	7	7	30	53	3,60	3084	2412	5760	2	1 <sup>[n]</sup>
26	<b>1f</b>	H/H/Ph	100	50	24	5	50	51	0,30	76	28	152	4	8
27	<b>1f</b>	H/H/Ph	100	50	12	5	14	36	5,4	2700	1624	3772	11	n.d. <sup>[m]</sup>

[a] Disolvente, tolueno. [b] Véase Fig. 1. [c] Experimentos con [Ni] = 80 μM en 50 ml (4 μmol) y [Ni] = 100 μM, en 100 ml (10 μmol). [d] Cocatalizador = MMAO sino se especifica. [e] Temperatura del baño externo. [f] Temperatura interna máxima registrada. [g] Productividad promediada a partir del peso de PE (Kg PE /mol Ni·h). [h] Actividad promediada a partir del consumo de etileno (Kg /mol Ni·h). [i] Actividad máxima registrada durante el experimento. [j] Tiempo (min) en el máximo de actividad. [k] Media vida del catalizador, estimada a partir de la velocidad de decaimiento de la actividad. [l] Cocatalizador DEAC. [m] no se observó una curva de decaimiento utilizable. [n] valor aproximado

**Tabla 4.** Experimentos de polimerización de etileno

Condiciones experimentales							Oligo GC. <sup>[a]</sup>	GPC			Polímero Ramas ( <sup>13</sup> C NMR) /10 <sup>3</sup> C						DSC	
CatNo.	R <sub>1</sub> /Z/R <sub>2</sub> <sup>[b]</sup>	[Ni] μM <sup>[c]</sup>	[Ni]/[Al] <sup>[d]</sup>	Presión (bar)	temp. (°C)	Flory-Schulz α	Mn 10 <sup>-3</sup>	Mw 10 <sup>-3</sup>	PDI	Me	Et	Bu	Pen	Hex	MeT	Tm	% [e]	
1	<b>1b</b>	Me/H/H	80	2000	4	30				53,9	7,6	1,5	3,0	15,0	80,9	53	3	
2	<b>1b</b>	Me/H/H	80	1500	4	30				57,2	5,6	1,6	3,5	15,2	83,1	55	6	
3	<b>1b</b>	Me/H/H	80	1000	4	30		1,85	3,05	59,8	6,1	1,7	4,4	14,9	87,0			
4	<b>1b</b>	Me/H/H	80	100	4	30				58,9	6,6	1,9	4,5	16,4	88,0			
8	<b>1a</b>	H/H/H	80	2000	10	30	0,81	2										
9	<b>1a</b>	H/H/H	80	750	10	30	0,85	1,01	1,75	1,74	35,9	5,4	1,8	6,2	16,2	64,5	57	31
10	<b>1a</b>	H/H/H	80	250	10	30	0,87	1,35	2,22	1,64	31,1	4,6	1,2	5,5	12,4	55,0	57	38
11	<b>1a</b>	H/H/H	80	50	10	30	0,89	1,49	2,36	1,58	29,3	3,8	1,1	4,9	11,8	51,0	58	46
17	<b>1d</b>	H/OMe/H	100	2000	4	30		2,28	2,63	1,15	6,2	8,2	2,4	5,5	13,7	36,0		
18	<b>1d</b>	H/OMe/H	100	1000	4	30	0,92	2,25	2,80	1,24	43,3	5,0	1,7	6,8	13,5	70,2		
19	<b>1d</b>	H/OMe/H	100	250	4	30	0,91	2,21	2,65	1,20	41,1	5,5	1,6	6,2	13,5	68,0		
21	<b>1d</b>	H/OMe/H	100	50	4	30		2,07	2,42	1,17	45,1	7,2	2,1	7,1	14,9	76,4		
22	<b>1f</b>	H/H/Ph	100	75	4	30		21,79	92,35	4,24	21,9	1,9	0,7	0,9	2,5	27,9	107	45
23	<b>1f</b>	H/H/Ph	100	50	4	30		27,10	77,00	2,84	21,4	3,1	0,6	0,7	2,4	28,3	106	42
24	<b>1f</b>	H/H/Ph	100	50	4	30		34,06	90,91	2,67	23,2	2,4	0,8	0,9	2,2	29,3	129	44
25	<b>1f</b>	H/H/Ph	100	50	2	30		6,52	68,61	10,5	21,2	2,5	0,4	0,7	3,7	28,5		
26	<b>1f</b>	H/H/Ph	100	50	6	30		20,16	57,21	2,84	23,0	2,9	0,6	0,6	3,2	30,2	103	39
27	<b>1f</b>	H/H/Ph	100	50	4	50		16,62	45,5	2,74	25,2	2,4	0,8	0,7	4,0	33,2	98	35
28	<b>1f</b>	H/H/Ph	100	50	4	14		76,99	382,3	4,97	13,9	1,2	0,7	0,7	1,1	17,5	130	56

[a] datos GPC. [b] Véase Fig. 1. [c] Experimentos con [Ni] = 80 μM en 50 ml (4 μmol) y [Ni] = 100 μM, en 100 ml (10 μmol). [d] Cocatalizador = MMAO [e] Índice de cristalinidad (%)

**Tabla 5.** Datos de caracterización de los polímeros y oligómeros

Los catalizadores **1a** y **1b** producen polímeros similares de bajo peso molecular ( $M_n \approx 1000-2000$ ), con bajos valores del índice de polidispersidad (1,2 – 1,7). El análisis del contenido de la mezcla de reacción por cromatografía de gases permite detectar la presencia de oligómeros. Estos cromatogramas presentan una variación regular de las proporciones relativas de cada fracción de oligómeros, las cuales descienden al aumentar el peso molecular conforme a la ley de distribución de Flory-Schulz. La observación de esta ley estadística implica que la relación entre la probabilidad de aumentar la cadena con una nueva unidad de monómero (propagación), o de terminar su crecimiento (transferencia de cadena) presenta un valor constante,  $\alpha$  (Ec. 1).

$$\alpha = \frac{\text{Velocidad de propagación}}{\text{Velocidad de propagación} + \text{Velocidad de transferencia de cadena}} = \frac{\text{moles de } C_{n+2}}{\text{moles de } C_n}$$

#### Ecuación 1

Así, por ejemplo, una mezcla de oligómeros con un  $\alpha$  pequeño ( $\alpha < 0,5$ ) consistirá esencialmente en dímeros u oligómeros cortos. Por el contrario, las mezclas de oligómeros obtenidos con estos catalizadores se caracterizan por un valor de  $\alpha$  entorno a 0,85. Este valor corresponde a una distribución de Flory-Schulz bastante plana, en la que los picos del cromatograma de gases apenas disminuyen su intensidad a medida que aumenta el peso molecular, tal como cabe esperar para la fracción más ligera o “cola” correspondiente a un producto con una única distribución de pesos moleculares, y no a una fracción diferenciada de oligómeros.

Los espectros de RMN de los polímeros producidos por **1b** indican que éstos presentan un mayor número de ramificaciones que los que genera **1a**. Esto se refleja también en los registros de DSC, que indican menores valores de  $T_m$  e índice de cristalinidad para el primero de ellos.

El catalizador **1a** es algo más productivo que **1b**, aunque la actividad del primero declina a concentraciones altas de cocatalizador (que alcanza su valor óptimo cuando la relación Al/Ni = 750), en tanto que el segundo resiste relaciones Al/Ni superiores a 1000, bajo las cuales proporciona los mejores resultados. A pesar de estas diferencias, se observa que en ambos casos se da una relación directa entre el valor máximo de la actividad y la dosis de cocatalizador, lo que sugiere que la actividad del catalizador se ve limitada por la eficacia de la etapa de activación. En el caso de **1a**, el efecto negativo de las altas dosis de

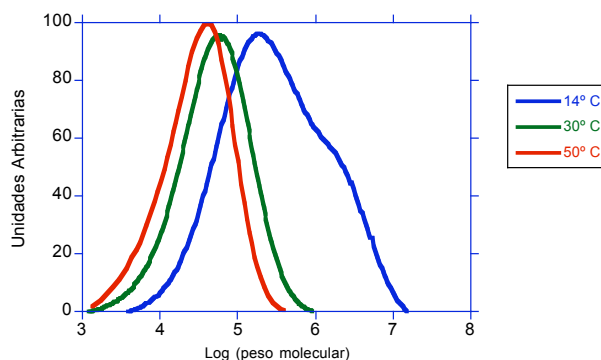
cocatalizador parece ser debido a un cierto acortamiento de la vida del catalizador (véase por ejemplo el experimento 8 de la tabla 4). Con todo, y como se verá más adelante, este par de catalizadores toleran mejor las altas dosis de MMAO que el resto de los que se presentan en este estudio. Resulta interesante considerar que los intentos de activar el catalizador **1a** con clorodietilaluminio (DEAC) apenas producen productos sólidos o líquidos, aunque se da un consumo significativo de etileno. El análisis de la mezcla de reacción mediante cromatografía de gases no reveló la presencia de oligómeros más pesados que el hexeno, por lo que la actividad de este sistema se limita a la dimerización o trimerización del etileno. El cambio acusado en la selectividad del catalizador sugiere que su estructura se ve profundamente alterada por efecto del DEAC.

La comparación de los catalizadores **1a** y de los análogos que presentan ligandos sustituidos en la posición 4 **1c** ( $Z = \text{NO}_2$ ) y **1d** ( $Z = \text{OMe}$ ) proporciona alguna información acerca de la influencia de los efectos electrónicos sobre las prestaciones de este sistema. Las propiedades catalíticas del complejo **1d** no son muy diferentes de las de **1a**. Aunque en algunos experimentos el catalizador generado **1d** se mantiene activo más tiempo que el que forma **1a**, la máxima intensidad catalítica obtenida con el complejo metoxilado es siempre inferior a la del derivado no sustituido. Esta observación se ve apoyada por el menor incremento de temperatura observado en las polimerizaciones catalizadas por **1d**. Esto sugiere que el efecto electrónico donador del grupo OMe disminuye la actividad catalítica intrínseca del catalizador, si bien contribuye a incrementar su estabilidad. Por otra parte, el sistema **1d** resulta ser más sensible a la cantidad de MMAO empleada, ya que los mejores resultados se obtienen cuando se emplean razones Al/Ni bajas ( $\approx 50$ ; entrada 18, Tab. 4). A pesar de la baja concentración del cocatalizador, la activación el sistema sigue siendo rápida en estas condiciones (4 min.), rindiendo los niveles de actividad más elevados (412 Kg PE /mol·h). El polímero obtenido con este sistema es algo más pesado y ramificado que el de **1a**, y también presenta un índice de polidispersidad bajo (entradas 19-21, Tab. 5). La fracción ligera de oligómeros está caracterizada por una distribución de Flory-Schulz aún más plana que la obtenida con el catalizador **1a** ( $\alpha \approx 0,9$ ), lo que es consistente con un peso molecular del producto más alto del polímero. Es de notar que se han observado efectos parecidos con catalizadores de paladio  $\alpha$ -diimina que presentan sustituyentes donadores de electrones en los sustituyentes arílicos.<sup>[92]</sup> A la vista de estos resultados, cabría esperar que el complejo **1c** que lleva un sustituyente electro-atractor ( $Z = \text{NO}_2$ ), produjese polímeros de menor peso molecular. En la práctica, al igual que el sistema **1a**/DEAC, el sistema **1c**/MMAO produce exclusivamente oligómeros volátiles (C4, C6). Como se discutió en el apartado 1.5, el compuesto **c** se caracteriza por la menor capacidad de

coordinación en la serie de ligandos que hemos preparado, por lo que las diferencias encontradas con el catalizador **1c** podrían ser atribuidas a la alteración de la estructura del catalizador por efecto del MMAO, más que a la modulación de sus propiedades catalíticas por la influencia electrónica del grupo nitro. La observación de los cambios de color durante los experimentos con este sistema apoya ésta hipótesis. En éstos se percibe con claridad como, al añadir MMAO, el color rosado de la disolución vira de forma instantánea a amarillo, signo que sugiere la descomposición del precatalizador la liberación del ligando, de este mismo color. De manera alternativa, se puede relacionar la pérdida de la actividad polimerizadora con el ataque del alumoxano sobre el sustituyente polar NO<sub>2</sub> presente en la molécula del catalizador. Este fenómeno que se podría dar también en el caso de **1d**, si bien en menor extensión dada la menor basicidad del grupo OMe, explicando así la sensibilidad de este sistema al agente activante.

Los complejos **1e** y **1f** fueron sintetizados con objeto de estudiar la influencia estérica de los sustituyentes en la posición 6 ("orto") del anillo de piridina. En el caso de los complejos de salicilaldiminato de Grubbs (Véase Capítulo I),<sup>[62, 66, 67]</sup> la introducción de sustituyentes en esta posición da lugar a catalizadores muy activos que producen polímeros de mayor peso molecular. En este sentido, el catalizador **1e** resulta decepcionante, ya que su actividad es muy baja. Tan sólo recurriendo a tiempos de polimerización largos es posible aislar cantidades de polímero mensurables (experimento 19, Tab. 4). No obstante, el perfil de actividad de este sistema muestra unos tiempos de vida muy largos. Al contrario, **1f** se beneficia del efecto previsto, alcanzando actividades elevadas y produciendo polímeros poco ramificados de peso molecular medio-alto. Los parámetros T<sub>m</sub> e índice cristalinidad, obtenidos por DSC, son típicos del LLDPE. Las características del catalizador **1f** son sustancialmente superiores a las de los demás complejos de la serie (experimentos 21-23, Tab. 4). Las curvas de actividad registradas con este catalizador son muy características, mostrando un pico de actividad muy alto y un fuerte aumento de temperatura, seguido de un rápido declive del consumo de etileno, que indica que el catalizador es muy activo pero presenta unos tiempos de vida relativamente cortos en las condiciones elegidas. Otra desventaja de éste catalizador es su escasa tolerancia a los alumoxanos. En efecto, se obtienen actividades muy bajas o nulas con relaciones Al/Ni superiores a 75 (experimento 21, Tab. 4). Estas características hacen que resulte difícil reproducir los resultados con precisión, como se puede observar si se comparan los experimentos 21, 22 y 23 de la tabla 4.

Para mejorar el comportamiento del sistema catalítico basado en **1f**, se han estudiado la influencia de la temperatura y de la presión. Al aumentar la temperatura del baño externo a 50 °C, casi desaparece la actividad catalítica (experimento 26, Tab. 4) y el poco polímero aislado tiene un peso molecular bajo (línea 27, Tab. 5). Este efecto, que a menudo se observa con los catalizadores basados en elementos de la parte derecha de las series de transición, se suele atribuir la mayoría de las veces a la desactivación térmica del catalizador.<sup>[93, 94]</sup> El perfil de actividad registrado en este experimento presenta un máximo de actividad poco pronunciado (152 Kg PE /mol·h), pero el segmento de curva que marca el declive de la actividad no es más pronunciado que en los experimentos llevados a cabo a 30 °C, indicando que lo bajo de la actividad media se debe más bien a una activación ineficaz del precatalizador que a una desactivación más rápida. Cuando el baño externo se enfría por debajo de la temperatura ambiental (14 °C, experimento 27, Tab. 4), se observa una situación opuesta. La actividad catalítica aumenta aquí a lo largo del experimento, alcanzando un nivel máximo superior a 3600 Kg/mol·h hacia el final del mismo. Esta observación es consistente con un proceso de activación lento, pero eficaz, y un declive muy lento o nulo de la actividad. La determinación gravimétrica de la productividad arroja un valor mayor que el que se deduce del registro de consumo de etileno, ya que esta medida se ve complicada por el efecto de compensación térmica de la presión en el interior del reactor debida al aumento de su temperatura interna, que aumenta desde 14 hasta 32 °C. Las consecuencias de la variación de la temperatura durante el experimento se manifiestan también en la curva de GPC del polímero (línea 28, Tab. 5) que presenta una distribución de peso molecular ancha (PDI = 4,97) y bimodal con dos picos a 103.000 y 800.000 amu. Estas características se aprecian con claridad en la figura 21, en la que se comparan las curvas de GPC para polímeros obtenidas a 50, 30 y 14° C.



**Figura 21.** Curvas de GPC obtenidas para los polímeros generados por el catalizador **1f** a 14, 30 y 50°C.

Los experimentos 23 – 25, consignados en la tabla 4, ilustran el efecto de la presión de etileno sobre la actividad catalítica de **1f**. Al pasar desde una presión de 3 bar a 5 y luego a 7 bar, el promedio de actividad aumenta 385 veces. Resulta evidente que el efecto de la presión no es lineal y no presenta una dependencia sencilla de la concentración del monómero. Por otra parte, se observa que la desactivación del catalizador es más rápida tanto en el experimento de más baja presión como en el que esta es más alta. La brevedad del tiempo de vida media del catalizador a 3 bar sugiere que la estabilidad de la especie activa depende de la concentración del monómero. Los pesos moleculares bajos y la polidispersidad elevada producidos en esas condiciones se pueden relacionar también con la rápida desactivación del catalizador. A 7 bar, se alcanzan con rapidez niveles de actividad muy altos, próximos a 6000 Kg PE/mol Ni·h. La causa de la rápida desactivación del catalizador no es evidente, pero podría ser atribuida al efecto del aumento de la temperatura (que supera los 50° C) o a la precipitación del catalizador encapsulado en el polímero. En la práctica, factores como la dependencia de la estabilidad del catalizador de la concentración del monómero, la eficacia del proceso de activación y la temperatura interna del reactor se influyen mutuamente, generando una situación complicada y con frecuencia difícil de interpretar. Sin embargo, si se considera la estructura del polímero, apenas se observan variaciones en el peso molecular y el número de ramas al pasar de 5 a 7 bar. Esto parece sugerir que, al contrario de lo que ocurre en el sistema de  $\alpha$ -diimina,<sup>[93]</sup> la relación entre las velocidades de propagación y la de transferencia de cadena no se altera por efecto de la concentración del monómero. Sin embargo, los datos disponibles son claramente insuficientes para esclarecer este aspecto.

### *1.2. Copolimerización de etileno y acrilato de metilo.*

Uno de nuestros objetivos en este trabajo es el de explorar la capacidad de los catalizadores de para copolimerizar etileno y el acrilato de metilo. Con este fin, hemos llevado a cabo ensayos sistemáticos con cada uno de los catalizadores de níquel, empleando en cada caso las condiciones que se revelaron óptimas para la homopolimerización de etileno. En estos experimentos, la concentración en acrilato de metilo se fijó entre 0,1 y 0,2 M, y se puede estimar que, a una presión de 5 bar y a 30° C, el etileno alcanza una concentración 0,5 M en tolueno.<sup>[33]</sup> Para evitar interferencias del comonómero durante el proceso de activación, el acrilato de metilo (1 mL) se añade entre 1 y 3 min. después de activar el sistema con MMAO. Para la mayoría de los catalizadores este procedimiento resulta en la desactivación completa del sistema. La única excepción es el catalizador **1b**,

que produce una pequeña cantidad de un producto polímero considerablemente más soluble que el polietileno. Éste se purifica por lavado con una disolución acuosa de HCl, para eliminar los restos del cocatalizador, se disuelve en diclorometano y se precipita con tetrahidrofurano (Véase parte experimental). La elevada solubilidad del polímero complica su aislamiento cuando se dispone de cantidades pequeñas de este producto, y por lo tanto resulta difícil determinar la actividad catalítica. Con el fin de producir una cantidad mayor del producto, se han llevado a cabo experimentos de larga duración. Los resultados de los distintos ensayos se encuentran en la tabla 6. Como se puede observar, al cabo de 3 horas se obtuvieron 650 mg del producto, en tanto que en un experimento aún más prolongado (24 h), se la cantidad de producto se eleva hasta 800 mg. La máxima actividad promedio registrada, correspondiente al experimento de 3 h, es de unos 20 Kg/mol·h.

	Ni, mmo l	Al/Ni	Comon. Tiempo [a]	Tiempo Reacción <sup>l</sup> [b]	Peso de polímero mg.	Activ. <sup>[c]</sup>
1	4	1000	3	2	30	4
2	4	1000	3	2	30	4
3	10	800	1	3	650	22
4	10	800	1	24	800	3

[a] Tiempo entre la adición de MMAO y del comonomero (min). [b] tiempo de reacción en h. [c] Kg/mol Ni·h.

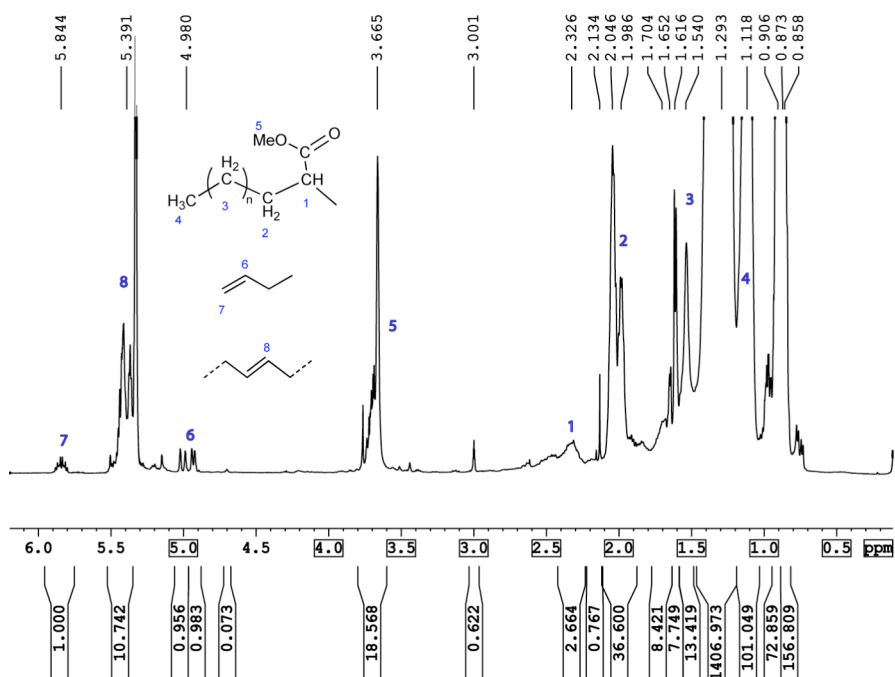
**Tabla 6.** Copolimerizaciones de etileno y acrilato de metilo con **1b**

Aunque no se ha llevado cabo una caracterización completa de los productos (GPC, DSC, etc.), se ha realizado un estudio espectroscópico que confirma que estos productos son auténticos copolímeros de etileno y acrilato de metilo. Esta conclusión se ve apoyada por un experimento de RMN bidimensional DOSY (Difusión Ordered Spectroscopy) que indica que todos los elementos de la cadena polímera se desplazan (o difunden) al mismo ritmo en disolución y por tanto pertenecen a un solo tipo de molécula con un radio hidrodinámico bien definido.

Los espectros IR del copolímero presentan una banda a 1716 cm<sup>-1</sup> característica de una función carbonilo, y en los de RMN de <sup>1</sup>H (Fig. 22) se observa, además de las señales características del polietileno, una resonancia situada a δ 3,67 ppm, debida al grupo COOMe. La intensidad relativa de esta señal permite concluir que la tasa de incorporación es de 0,7 mol %. Por otro lado, a partir de la intensidad de las señales correspondientes a los grupos vinílicos resultantes de la transferencia de cadena (> 80% internos) se puede



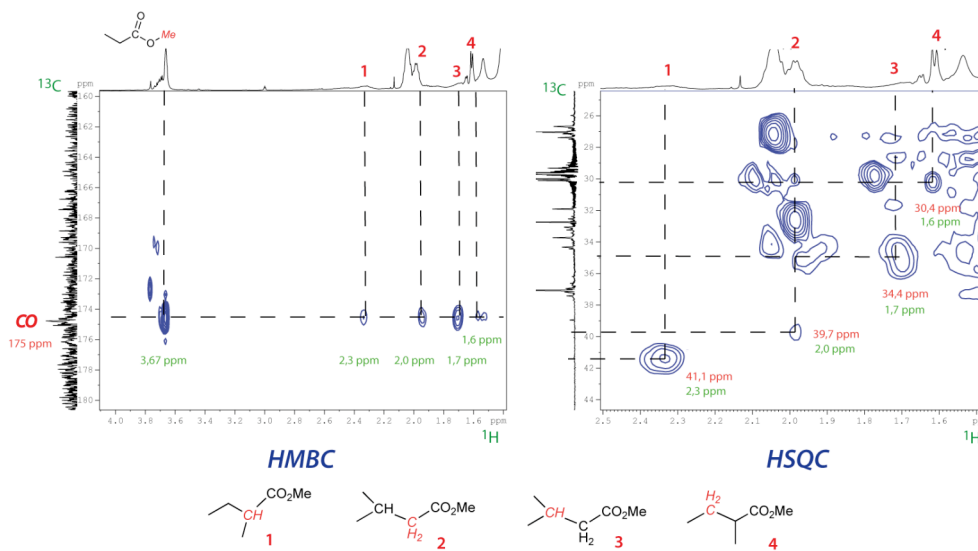
137



**Figura 22.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del copolímero etileno-acrilato de metilo obtenido con el catalizador **1b**

Aunque las señales de  $^{13}\text{C}$  correspondientes al OMe y al carbono carboxílico se observan claramente a  $\delta = 51,9$  ppm y  $\delta = 175,0$  ppm, la detección de otras resonancias de  $^{13}\text{C}$  pertenecientes a las unidades de acrilato se ve dificultada por el bajo contenido de éstas que presenta el polímero, y porque la zona 10 – 40 ppm se encuentra muy poblada por las señales correspondientes a las ramas del esqueleto de polietileno. Afortunadamente, los experimentos bidimensionales de heterocorrelación proporcionan informaciones muy valiosas acerca de la disposición de los grupos carboxilato en la cadena polímera (Fig. 23). En el espectro de heterocorrelación C-H de largo alcance (HMBC) la señal del carbonilo ( $\delta$  175 ppm) presenta varias señales de cruce correspondientes a protones situados las en su vecindad. A parte de una intensa correlación con la señal del grupo OMe, aparecen cuatro picos de cruce con desplazamientos de  $^1\text{H}$  situados en  $\delta = 2,3$ ; 2,0; 1,7 y 1,6 ppm. Por otra

parte, en el experimento de heterocorrelación C-H a un enlace (HSQC), estas señales presentan picos de cruce a  $\delta = 41,4$ ; 39,7; 34,4 y 30,1 ppm., respectivamente, las cuales corresponden a señales de  $^{13}\text{C}$  ocultas o demasiado débiles para ser detectadas en el espectro monodimensional.



**Figura 23.** Espectros de heterocorrelación HMBC y HSQC de copolímero etileno-acrilato de metilo obtenido con el catalizador **1b**

Los pares de señales [2,3 (H) / 41,4 (C)] y [1,6 (H) / 30,1 (C)] ppm no difieren mucho de los que observa Drent a [2,28 (H) / 45,7 (C)] y [1,56 (H) / 32,4 (C)] en el espectro copolímero de etileno – acrilato de metilo obtenido con el catalizador de paladio fosfinosulfonato (Véase Capítulo I, Esq. 21, pag. 41),<sup>[95]</sup> y atribuye a los fragmentos  $>\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me}$  y  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2-$ , resultantes de la incorporación directa de acrilato de metilo en la cadena de polietileno. Por otra parte los pares [2,0 (H) / 39,7 (C)] y [1,7 (H) / 34,4 (C)] se asemejan a las señales observadas en unidades  $>\text{CH}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$  de esteres como el 3-etilhexanoato de metilo o el 3-etiloctanoato de metilo ( $\text{CH}_2$ : [2,15 (H) / 38,5 (C)];  $\text{CH}$ : [1,73 (H) / 36,1 (C) ppm]; Fig. 24),<sup>[96]</sup> y sugieren la presencia de ramas  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$  cortas.

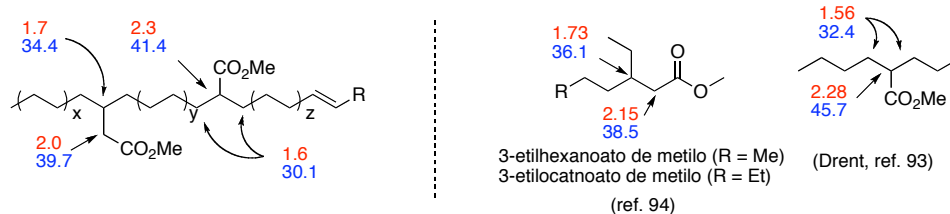


Figura 24

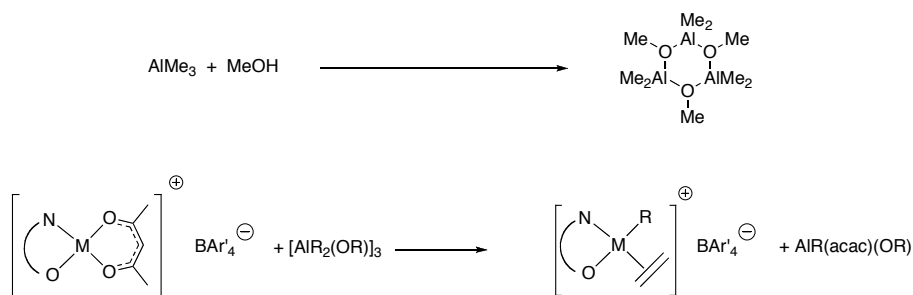
Por el contrario, las ramas más largas terminadas por grupos carboxilatos, como las que observa Brookhart en los en los copolímeros obtenidos con catalizadores de paladio  $\alpha$ -diimina,<sup>[97]</sup> parecen ausentes en este copolímero. Por ejemplo, no se han detectado señales correspondiente a un grupo terminal de tipo  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ , que da origen al par de señales [2,2 (H) / 34,2 (C)] en el undecanoato de metilo.

## 2. Polimerización de etileno con el derivado PymNox de acetilacetato 3f

Entre los catalizadores PymNox que se han descritos hasta aquí en la presente memoria, destaca el derivado de níquel **1f**, que presenta un sustituyente fenilo en la posición 6 del anillo de piridina, por su elevada actividad catalítica, y porque genera un polietileno de peso molecular alto-medio, cuyas características son próximas a las de los productos comerciales LLDPE. Sin embargo, el sistema catalítico que se genera al tratar este complejo con MMAO se caracteriza por su baja estabilidad y su sensibilidad al exceso de cocatalizador. Con objeto de reducir estos efectos negativos, abordamos en el presente trabajo la síntesis de precursores catalíticos alternativos, entre los cuales se cuentan los derivados de tipo acetilacetato, y también de derivados organometálicos, cuyo estudio se aborda en la sección 4.

El uso de complejos de níquel que presentan ligandos acetilacetato como grupos salientes es relativamente frecuente en las aplicaciones de este elemento en Catálisis Homogénea,<sup>[98]</sup> ya que como se ha mencionado con anterioridad, distintos tipos de agentes alquilantes desplazan con facilidad el ligando acac. Los derivados de acetilacetato **3f'**, **3f** y **4f**, cuya síntesis y caracterización se describen en el apartado anterior, presentan las características adecuadas para este tipo de activación. El comportamiento de los complejos **3g** y **3h** se describe junto con el estudio del complejo **1g** en la siguiente sección.

En el esquema 19 se propone, de manera generalizada, un mecanismo para la activación de los derivados de acac. Como se puede ver, el cocatalizador actúa como agente alquilante y ácido de Lewis, de manera análoga a lo que ocurre con los derivados halogenados. Una diferencia entre ambos sistemas es que el subproducto organoaluminico que resulta de la transferencia del ligando acac es un compuesto neutro que no desempeña función alguna en la especie activa. En el sistema basado en la transferencia de halógeno, dicho producto es un anión, que pasa a formar parte activa del sistema catalítico. Es probable que la elevada reactividad de los enlaces Ni-O, combinada con la afinidad del aluminio por los ligandos oxigenados quelatantes, facilite el proceso de transferencia de acac, lo que permite utilizar agentes organoaluminicos más suaves que los alumoxanos. Por esta razón, los estudios realizados a continuación se han centrado en el empleo de los alcoxialanos  $\text{AlEt}_2(\text{OEt})$  y  $\text{AlMe}_2(\text{OMe})$ . Ambos compuestos son indefinidamente estables a la temperatura ambiente en estado sólido o en disolución, y su uso no presenta dificultades prácticas. A diferencia del derivado etoxilado, que se encuentra disponible en el comercio, el metóxido  $\text{AlMe}_2(\text{OMe})$  se prepara en el laboratorio mediante una sencilla reacción de alcoholisis del trimetilaluminio. En la práctica, se genera una disolución de este reactivo haciendo reaccionar cantidades equimoleculares de ambos reactivos en tolueno (Esq. 19).<sup>[99]</sup> Este compuesto presenta una estructura trímera en fase gaseosa.<sup>[100]</sup>



Esquema 19

La interacción del complejo de níquel **3f** con los alcoxialanos  $\text{AlR}_2(\text{OR})$  ( $\text{R} = \text{Me}$  o  $\text{Et}$ ) conduce a sistemas catalíticos muy activos para la polimerización del etileno. Por el contrario, el derivado **4f**, es prácticamente inactivo, y su análogo de níquel **3f'** presenta una actividad muy inferior al del complejo estabilizado con Hacac. Si bien la falta de actividad del derivado de paladio podría atribuirse a la descomposición de la especie activa, la del complejo de níquel resulta más sorprendente y difícil de explicar. Es posible que la

estructura dímera u oligómera que probablemente posee este compuesto le reste reactividad y dificulte su activación por el cocatalizador.

En la tabla 7, se muestran los resultados de los experimentos de polimerización llevados a cabo con el complejo **3f**. Como se puede observar, bastan cantidades muy pequeñas de los cocatalizadores  $\text{AlR}_2(\text{OR})$  para generar actividades catalíticas muy significativas, que suponen ritmos de consumo de etileno sumamente rápidos. En nuestro sistema de medida, esto supone que en algunos casos la actividad del catalizador puede estar limitada por fenómenos de transporte de masa, es decir que la velocidad con la que el catalizador consume el monómero puede exceder la tasa de aporte del mismo a la disolución. En estas condiciones, el catalizador consume parte de la reserva de monómero que satura al disolvente, resultando en un rendimiento de polímero que supera el aporte de etileno gaseoso (a veces casi hasta en un 100 %). Pese a ello, las curvas de temperatura, que también reflejan la actividad catalítica, transcurren de manera paralela a la curva de actividad que se deduce del consumo de etileno gaseoso, por lo que cabe concluir que, si bien estas últimas pueden no ser una medida cuantitativa precisa de las actividades catalíticas reales, al menos nos informan de forma cualitativa del ritmo de consumo del monómero. Con el fin de obtener unas cifras de actividad más aproximadas a las tasas de consumo real, se han aplicado coeficientes de corrección a los valores de actividad media y actividad máxima que figuran en la tabla 7, para que éstos se ajusten al rendimiento final de polímero determinado por gravimetría.

	Cocat.	[Ni] $\mu\text{Mol}$	Ni/Al	Temp Ext (°C)	P (bar)	t expto (min)	Rto PE (g)	T max (°C)	Act Max <sup>[a]</sup>	t. Max (min)	Act. Media <sup>[a]</sup>
1	MMAO	5	100	30	5	6	4.1	54.1	11148	3	7912
2	AlEt2(OEt)	9,3	50	30	5	58	6.4	38.5	2664	44	728
3	AlEt2(OEt)	4,7	100	30	5	30	2.6	31.7	1513	22	1112
4	AlEt2(OEt)	4,7	1000	30	5	13	5.3	66.9	18596	11	5140
5	AlMe2(OMe)	5	10	30	5	22	1.5	--	1384	14	804
6	AlMe2(OMe)	5	100	30	5	8	4.6	49.3	11056	7	6900
7	AlMe2(OMe)	5	1000	30	5	20	0.0	30	0	30	0
8	AlMe2(OMe)	5	100	30	3	25	2.9	35.2	3060	18	1424
9	AlMe2(OMe)	5	100	30	7	12	4.9	48.6	8700	10	4940
10	AlMe2(OMe)	5	100	10	5	23	2.6	18.7	2420	22	1404
11	AlMe2(OMe)	5	100	50	5	21	4,0	76.2	17968	2	2424

	Mn x 10 <sup>-3</sup>	PDI	Ramas Me / 1000C	Et/ 1000C	1,3-diEt/ 1000C	Bu/ 1000C	Pen/ 1000C	2-Etilhexil/ 1000C	Hex+/ 1000C	Ramas Tot. / 1000C
<b>1</b>	30.9	1.78	24.0	3.57	0.00	1.14	1.41	0.00	3.43	33.6
<b>2</b>	34.7	2.92	19.2	2.08	0.00	0.75	0.26	0.00	1.80	24.1
<b>3</b>	65.9	2.89	18.8	1.37	0.00	0.69	0.34	0.00	1.37	22.6
<b>4</b>	43.9	2.51	20.6	1.36	0.00	1.63	0.60	0.00	2.78	26.9
<b>5</b>	45.6	2.02	21.8	2.16	0.00	0.66	0.63	0.00	1.95	27.2
<b>6</b>	27.9	2.01	23.7	5.01	0.00	1.25	1.53	0.00	3.63	35.1
<b>7</b>	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
<b>8</b>	41.0	2.03	20.0	2.35	0.00	0.56	0.58	0.00	2.28	25.7
<b>9</b>	33.1	2.03	22.8	4.02	0.00	0.94	0.89	0.00	2.94	31.7
<b>10</b>	129.6	4.72	20.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.26	22.0
<b>11</b>	13.8	1.76	7.9	9.81	0.00	3.37	1.94	0.00	6.7	29.4

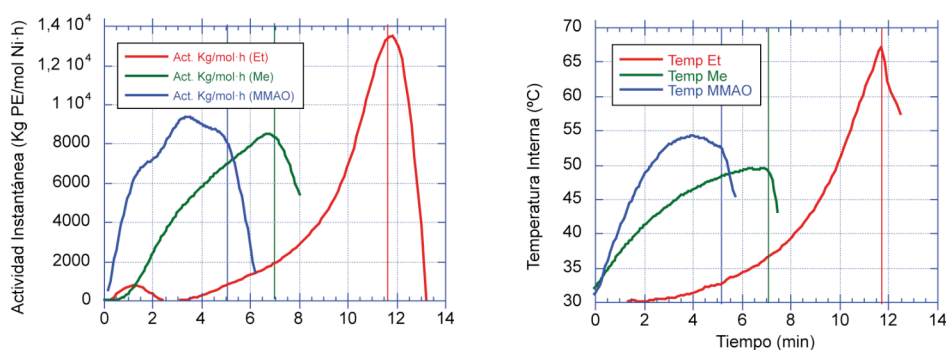
Condiciones experimentales: Disolvente, tolueno, 100 ml. [a] Unidades de actividad: Kg PE/ mol·h

**Tabla 7.** Experimentos de polimerización con **3f**

En general, se percibe que el uso del ligando acac como ligando transferible no sólo aumenta la actividad media del sistema a medida que se incrementa la relación Ni/Al, sino que incide en una mejora de la tolerancia al cocatalizador respecto al sistema **1f**/MMAO, en especial cuando se utiliza AlEt<sub>2</sub>(OEt) como agente activante. El reactivo AlMe<sub>2</sub>(OMe) es un activador más eficaz, aunque el sistema se desactiva al alcanzar la relación Ni/Al = 1000. Con fines de comparación, hemos investigado brevemente la activación con MMAO y AlMe<sub>3</sub>. Este último no induce actividad catalítica alguna, y al reaccionar con **3f** produce una suspensión de partículas oscuras (probablemente Ni metálico) y una disolución de color amarillo pálido, característico del ligando **f** libre, que sugieren que tiene lugar un proceso de reducción y descomposición del catalizador. Por el contrario, el MMAO se comporta como un agente catalítico muy eficaz, y proporciona algunos de las productividades más elevadas que hemos registrado en esta Memoria, del orden de a 8000 Kg/mol·h. La tolerancia de **3f** al MMAO es mejor que la de **1f**, lo que sugiere que la sensibilidad este último podría estar relacionada con la reactividad de las especies aniónicas que se generan a partir del alumoxano.

Una consecuencia de lo elevado de las actividades catalíticas que despliegan los sistemas generados desde **3f** es que la duración de los experimentos viene limitada por el agotamiento de la reserva de etileno, más que por la desactivación del catalizador, por lo que no resulta posible estimar el tiempo de vida de éste con nuestro actual sistema de medida. En la figura 25 se comparan las curvas de actividad registradas a 5 bar de etileno y 30 °C con cada uno de los tres agentes activadores ensayados. Como se puede observar, la actividad aumenta gradualmente a lo largo del experimento, alcanzando su máximo poco antes de llegar al agotamiento de la reserva de etileno, señalado con una marca vertical. En

el experimento en el que se utiliza  $\text{AlEt}_2(\text{OEt})$  (1000 equiv), el proceso de activación es relativamente lento, y la actividad resulta prácticamente nula durante casi la mitad del experimento. Una vez que una parte significativa del catalizador resulta activado, la actividad crece con gran rapidez hasta alcanzar  $19000 \text{ Kg/mol}\cdot\text{h}$ , en el momento en que se agota la reserva de etileno. Muy probablemente, el acusado máximo de actividad es alimentado en parte por el fuerte aumento de la temperatura (que llega a superar los  $65^\circ\text{C}$ ). Se puede observar en la misma figura cómo la producción de calor se detiene de manera abrupta al agotarse el aporte externo de monómero. Como hemos comentado con anterioridad, ambos factores (actividad catalítica y producción de calor) se refuerzan mutuamente, por lo que es difícil estabilizar el régimen del proceso polimerización cuando el catalizador es muy activo. Al emplear  $\text{AlMe}_2(\text{OMe})$  (100 equiv) como cocatalizador, la activación es más rápida, y la forma de la curva de actividad indica que el sistema se aproxima a un régimen estacionario a aprox.  $6640 \text{ Kg/mol}\cdot\text{h}$ , poco antes de agotar la reserva de etileno. El proceso de activación es prácticamente instantáneo con MMAO (100 eq.) la actividad máxima alcanzada con este agente es algo superior a la que se registra con  $\text{AlMe}_2(\text{OMe})$  ( $7360 \text{ Kg/mol}\cdot\text{h}$ ), pero se percibe con claridad cómo declina inmediatamente después, debido a la desactivación del catalizador. El registro de la temperatura del sistema muestra características similares a las de las curvas de actividad, confirmando las conclusiones anteriores. A la vista de estos gráficos, se comprende que la productividad de los tres experimentos sea muy similar (4-5 g de PE), que viene a coincidir con la capacidad máxima de la reserva de etileno (4,3 g), por lo que la actividad catalítica promedio es controlada por la velocidad del proceso de activación del catalizador, más que por su actividad catalítica intrínseca, que es probablemente la misma en los tres casos.



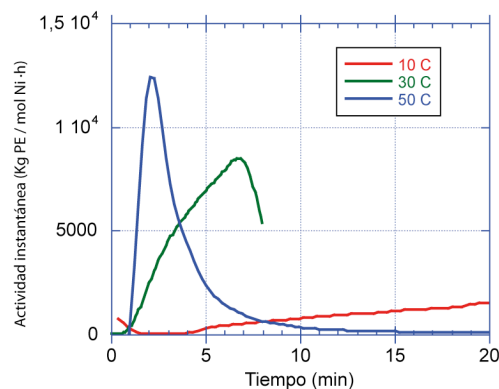
**Figura 25.** Comparación de las actividades catalíticas (superior) y de las temperaturas (inferior) registradas en experimentos de polimerización de etileno con el complejo **3f**. Rojo, agente activante AlEt<sub>2</sub>(OEt) (Al/Ni = 1000); verde, AlMe<sub>2</sub>(OMe) (Al/Ni = 100); azul, MMAO (Al/Ni = 100). Las líneas verticales marcan el agotamiento de la reserva de etileno.

Los polímeros obtenidos en los experimentos anteriores presentan características similares a los que produce el sistema **1f**/MMAO, si bien sus pesos moleculares ( $M_n \approx 30.000 - 60.000$ ) son en general algo más elevados, en especial los que se obtienen con AlEt<sub>2</sub>(OEt). De manera un tanto sorprendente, el índice de polidispersidad de los polímeros depende del agente activante, aumentando en el orden MMAO (1,7) < AlMe<sub>2</sub>(OMe) (2,0) < AlEt<sub>2</sub>(OEt) (2,5 – 2,9). El número de ramas es similar en todos los casos, y consisten principalmente en grupos metilo.

En los experimentos que hemos realizado para determinar la influencia de la presión y la temperatura, nos hemos centrado en el sistema catalítico que se genera con 100 eq. de AlMe<sub>2</sub>(OMe) (Fig. 26). A diferencia de lo observado en el sistema **1f**/MMAO, el empleo de una temperatura inferior a la ambiental (10 °C) no mejora la actividad catalítica media, sino que por el contrario conduce a una productividad muy inferior a la que da cuando el proceso se inicia a 30 °C. También se diferencian ambos métodos de iniciación cuando la reacción se lleva a cabo a 50 °C. En tanto que en el sistema **1f**/MMAO casi no se registra actividad alguna, la productividad del experimento realizado con **3f** y AlMe<sub>2</sub>(OMe) apenas disminuye respecto al resultado obtenido a 30 °C. Las diferencias de comportamiento entre ambos sistemas se deben sobre todo a la mayor lentitud del proceso de activación en el segundo caso. En ambos sistemas, el uso de temperaturas subambientales implica una mayor lentitud en el proceso de activación, que se traduce en un aumento gradual de la actividad a lo largo del experimento. En el sistema basado en la transferencia de halógeno, este factor se ve sobrepasado por la mejora que supone la mayor estabilidad térmica del catalizador, lo que redunda en una productividad muy superior a la que se obtiene cuando



la reacción se inicia a la temperatura ambiental. Por el contrario, en el caso de **3f**, la lentitud del proceso de activación no es contrapesada por una mejora en la estabilidad térmica, ya que esta es también buena a la temperatura ambiente.



**Figura 26.** Actividades catalíticas registradas en la polimerización de etileno con el complejo **3f** y  $\text{AlMe}_2(\text{OMe})$  (100 Equiv) a distintas temperaturas.

Al pasar al experimento realizado a 50 °C, se presenta una situación completamente distinta. En este caso, la activación se produce de manera muy rápida, alcanzándose en algunos instantes (unos dos minutos) niveles de actividad sumamente elevada, (aprox. 18.000 Kg PE/mol Ni·h), y causan un fuerte aumento de la temperatura, que supera los 75 °C. Inmediatamente, la actividad comienza a caer, con gran rapidez al principio, y de manera algo menos acusada una vez la temperatura del interior del reactor desciende a valores más moderados. El resultado es que la mayor parte del polímero es producido durante los primeros instantes del experimento. Esta pauta de comportamiento difiere de forma radical de lo observado en el sistema **1f**/MMAO, para el que una temperatura inicial más elevada incide sobre todo en una activación imperfecta del sistema, sin que se observe un aumento significativo de la tasa de desactivación térmica del catalizador. La temperatura presenta el efecto esperado sobre el peso molecular del polímero, que presenta un peso molecular muy elevado en el experimento realizado a 10 °C ( $M_n = 130.000$ ), y mucho más bajo en el de 50 °C ( $M_n = 13.800$ ). Resulta interesante mencionar que, si bien el número total de ramas permanece aproximadamente constante en estos experimentos, en el polímero obtenido a 50 °C abundan más los grupos etilo o superiores que las ramas metilo, sin duda debido a la mayor facilidad con que tiene lugar el fenómeno conocido como “chain

walking". En su conjunto los datos contenidos en la tabla 7, parecen indicar que el peso molecular del polímero depende más bien de la temperatura que se alcanza durante el experimento, que del tipo de cocatalizador o la relación Ni/Al. Por ejemplo, si se comparan los experimentos en los que se emplea  $\text{AlEt}_2(\text{OEt})$  en relación 1:100 y 1:1000 (experimentos 3 y 4, Tab. 7), podemos ver que  $M_n$  disminuye de 65,000 a 44,000. Sin embargo, en el experimento 2, en el que se da una relación 1:50, se obtiene un polímero con  $M_n = 35.000$ . Estos resultados se relacionan bien con las temperaturas máximas registradas, que son 39, 32 y 67 °C para los experimentos 2, 3 y 4, respectivamente (el que la temperatura del experimento 2 exceda a la del 3 se debe a la mayor dosis de catalizador empleada en el primero).

En lo que respecta la influencia de la presión sobre la actividad catalítica, no se puede decir que se exista una relación proporcional sencilla, ya que la actividad a 5 bar es mayor que a 3 o a 7 bar. Con el fin de aclarar este punto, se realizaron varios experimentos adicionales a presiones más elevadas, cuyos resultados se recogen en la tabla 8. Estos experimentos se realizaron en un reactor Buchi de paredes de vidrio reforzado (experimento 4), o bien en un reactor de acero Parr de 500 ml (experimentos 5 y 6), en los que las condiciones de transferencia de calor, agitación y adición de catalizador son diferentes a las que se dan en el reactor de vidrio Fisher-Porter (experimentos 1 – 3), por lo que la comparación de estos resultados debe hacerse con las debidas reservas. No obstante, resulta evidente que los datos de actividad promedio no reflejan un aumento significativo al pasar desde 5 a 31 bar de presión de etileno, y por el contrario, se mantienen aproximadamente constantes en los experimentos realizados en reactores de alta presión. Conforme a las ideas de Brookhart sobre el mecanismo de la reacción de polimerización, la independencia de la presión indica que el estado de reposo del catalizador corresponde a un complejo alquilo-olefina, de tal modo que la velocidad de la etapa de inserción migratoria no depende de la concentración de monómero. La menor actividad observada a 3 bar parece sugerir que, a bajas presiones, el catalizador podría encontrarse como una mezcla en equilibrio de complejos alquílicos agósticos (sin etileno coordinado) y alquilo-olefina. El experimento realizado a 5 bar parece marcar la presión mínima necesaria para desplazar este equilibrio hacia el complejo alquilo-olefina de forma efectiva, alcanzando así el límite teórico a partir del cual la actividad no aumenta con la presión.

Exp	[Ni], mMol	P (bar)	t exp <sup>[a]</sup> (min)	Rto PE (grs)	Act. Media <sup>[b]</sup>	M <sub>n</sub>	PDI	Ramas Me	Ramas tot.
1 <sup>[c]</sup>	5	3	25	2,9	1730	41,0	2,02	20,0	25,7
2 <sup>[c]</sup>	5	5	8	4,6	7830	27,9	2,01	23,7	35,1
3 <sup>[c]</sup>	5	7	12	4,9	5454	33,1	2,03	22,8	31,7
4 <sup>[d]</sup>	10	11	20	13,3	3990	9,3	2,17	22,9	32,0
5 <sup>[e]</sup>	2	31	20	2,0	3000	--	--	--	--
6 <sup>[e]</sup>	5	31	20	7,0	4200	10,0	2,79	25,3	37,8

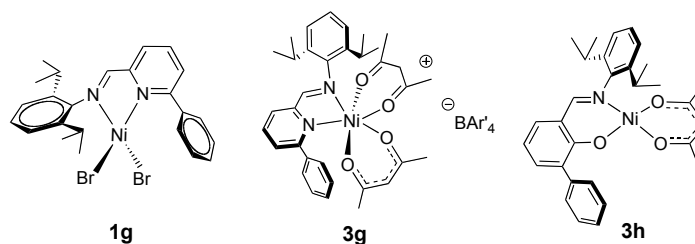
Condiciones de polimerización: Tolueno, 100 mL, temperatura inicial 30 °C, Al/Ni = 100. [a] Duración del experimento en minutos. [b] Kg PE/mol Ni·h. [c] Experimentos realizados en reactor Fisher-Porter (ver tabla 7). [d] Experimento realizado en reactor Büchi con vaso de vidrio reforzado de 500 mL. [e] Experimentos realizados en reactor Parr de acero de 500 mL.

**Tabla 8.** Homopolimerización de etileno con **3f** y AlMe<sub>2</sub>(OMe) a distintas presiones

Al examinar los pesos moleculares de los polímeros, se constata que los obtenidos a presión elevada (> 11 bar) presentan pesos moleculares que son significativamente más bajos que los que se producen a 5 bar. Sin embargo, la fuerte disminución del peso molecular observada al pasar de 7 a 11 bar aconseja tomar este dato con gran precaución, ya que, al no disponer de registros continuos de los parámetros de reacción, el bajo peso molecular podría ser atribuido también a la existencia de fuertes picos de temperatura durante la reacción. Asimismo, resulta llamativo el hecho de que el número de ramificaciones se mantiene prácticamente inalterado con el aumento de la presión. Este dato contrasta con las observaciones realizadas por Brookhart en los sistemas obtenidos con complejos  $\alpha$ -diimina de níquel, los cuales producen polietileno menos ramificado cuando se incrementa la concentración del monómero (es decir, cuando la presión es elevada).<sup>[93]</sup>

### 3. Polimerización de etileno con catalizadores estructuralmente relacionados con los PymNox (**1g**, **3g** y **3h**).

En esta sección se aborda de manera breve el estudio de varios catalizadores que contienen ligandos estructuralmente relacionados con el derivado PymNox **f**, que proporciona las mejores actividades catalíticas en nuestro sistema. El fin de este estudio es el de disponer de datos que resulten directamente comparables con nuestros resultados, por haber sido obtenido bajo condiciones experimentales análogas. Con este fin, se considerarán los sistemas basados en ligandos 2-iminopiridina **1g**/MMAO y **3g**/ AlMe<sub>2</sub>(OMe), y el derivado salicialdiminato **3h**/ AlMe<sub>2</sub>(OMe). Otro objetivo de este estudio es establecer si la introducción del sistema de activación por transferencia de ligando acac supone una ventaja en estos sistemas.



**Figura 27.** fórmulas de **1g**, **3g** y **3h**

En la bibliografía se ha presentado la actividad catalítica de diversos catalizadores de tipo 2-iminopiridina,<sup>[101, 102]</sup> los cuales presentan una relación evidente con los de tipo PymNox, ya que desoxigenación del ligando *N*-óxido reduciría el segundo sistema catalítico al primero. Los catalizadores piridina-imina más sencillos, es decir, aquellos que no presentan otros sustituyentes en el núcleo piridínico aparte de la función imina, presentan evidentes parecidos con sus análogos sistema PymNox. Éstos forman dímeros con puentes halógeno,<sup>[103]</sup> cuya estructura es similar a la de **1a**, y al ser activados con MAO, dan lugar a sistemas moderadamente activos, que producen polietilenos de bajo peso molecular o ceras con actividades catalíticas moderadas. Sin embargo, en estos trabajos se menciona que la introducción de un sustituyente metilo en la posición 6 del anillo de piridina (sustitución similar a la del ligando **g**), lejos de incrementar la actividad catalítica del sistema, lo desactiva. Estas diferencias resultan un tanto sorprendentes, conforme a las ideas al uso acerca de los catalizadores de polimerización basados en los elementos del grupo 10,<sup>[3]</sup> el anillo quelato rígido de cinco miembros parece más prometedor que el más flexible, de 6 miembros, que se encuentra en el catalizador PymNox. Nos ha parecido de interés comparar el comportamiento del catalizador **1g**, con la su contrapartida PymNox, **1f**, bajo idénticas condiciones experimentales, con objeto de evaluar el con mayor precisión el efecto de la función *N*-óxido. Los resultados se muestran en la tabla 9.

Condiciones <sup>[a]</sup>			Resultados							Producto	
Cat. No.	Al/Ni	Tiempo (min)	Temp. Max. (°C) <sup>[b]</sup>	PE (grs)	Activ. Prom. <sup>[c]</sup>	Activ. Calc. <sup>[d]</sup>	Activ. Max. <sup>[e]</sup>	Tiempo Max. (min) <sup>[f]</sup>	t <sub>1/2</sub> (min) <sup>[g]</sup>	Calidad	$\alpha$ <sup>[h]</sup>
1 <b>1f</b>	50	0,45	40	4,2	450	368	618	5	4	polímero	-
2 <b>1g</b>	50	0,66	30	-	-	38	46	8	>50	oligómero	0,68
3 <b>1g</b>	1000	0,43	31	0,1	3,8	60	72	8	>50	oligómero	0,65

[a] precatalizador 0,1 mM (10  $\mu$ mol, 100 mL de tolueno), 4 bar, 30 °C. Cocatalizador = MMAO. [b] Temperatura interna máxima registrada. [c] Productividad promediada a partir del peso de PE (Kg PE /mol Ni·h). [d] Actividad promediada a partir del consumo de etileno (Kg /mol Ni·h·bar). [e] Actividad máxima registrada durante el experimento. [f] Tiempo (min) en el máximo de actividad. [g] Media vida del catalizador, estimada a partir de la velocidad de decaimiento de la actividad. [h] datos GPC

**Tabla 9.** Resultados de polimerización de etileno con **1f** y **1g** en condiciones estándares activados con MMAO.

Como se puede observar, el tratamiento del complejo **1g** con MMAO (50 o 1000 equivalentes) da origen a un sistema catalítico muy diferente del que se obtiene con **1f**. El catalizador que presenta el ligando piridina imina presenta actividades catalíticas muy bajas, y, a diferencia del derivado PymNox, no produce polímeros sólidos, sino mezclas de oligómeros que se caracterizan por una distribución de Flory-Schulz con  $\alpha \approx 0,65$ . Por otra parte, los intentos llevados a cabo para activar el complejo **3g** con AlMe<sub>2</sub>(OMe), bajo las mismas condiciones empleadas con **3f**, no han generado actividad catalítica de ningún tipo. Estos resultados están en línea con los precedentes bibliográficos citados con anterioridad, y confirman que la sustitución de la posición 6 del anillo de piridina tiene efectos muy diferentes en los catalizadores 2-iminopiridina y PymNox.

Por último, investigamos la actividad catalítica del complejo salicilaldiminato **3h**. Como se ha mencionado con anterioridad, un complejo similar ha sido previamente descrito por Chen, quien logró activarlo por tratamiento con una cantidad de MeLi casi estequiométrica (3 equiv.) para producir polietileno con una actividad catalítica baja de 22 Kg/mol·h a 4 bar. Bajo nuestras condiciones **3h** con 100 equivalentes de AlMe<sub>2</sub>(OMe) no rinde ningún tipo de actividad. Con una cantidad inferior, 10 equivalentes de AlMe<sub>2</sub>(OMe), registramos una actividad del orden de 40 kg PE/mol·h y la producción de un polímero de peso molecular medio alto.

Así pues, de este pequeño estudio comparativo se puede concluir que 1) La presencia de la función donadora *N*-óxido tiene una influencia efectiva y muy beneficiosa en catálisis, 2) El hecho de que los comportamientos de **1g** y **1f** difieran de manera radical

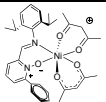
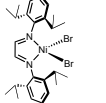
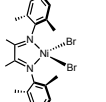
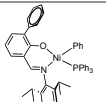
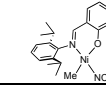
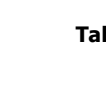
apoya la idea de que, bajo las condiciones experimentales empleadas en los experimentos catalíticos, el ligando *N*-óxido no es propenso experimentar procesos de desoxigenación, ya que éstos reducirían el sistema catalítico PymNox al de iminopiridina y 3) el sistema catiónico PymNox **3f**/ AlMe<sub>2</sub>(OMe) es mucho más activo que el analogo neutro **3h**/ AlMe<sub>2</sub>(OMe).

Para completar el estudio de los catalizadores de níquel de PymNox en homopolimerización del etileno resulta de interés compararlos con sus análogos neutros, de tipo salicilaldiminato desarrollados por Grubbs y catiónicos, tales como los que se basan en ligandos  $\alpha$ -diimina o 2-iminopiridina, que han descrito Brookhart y otros autores.

Como se ha mencionado por anterioridad, Grubbs ha estudiado catalizadores salicilaldiminato, de los que los complejos de los ligandos PymNox **a**, **c**, **d** y **f** pueden ser considerados como contrapartidas catiónicas.<sup>[62, 66, 67]</sup> Los precursores catalíticos desarrollados por Grubbs se caracterizan por poseer un enlace reactivo Ni-C y una posición de coordinación ocupada por un ligando monodentado PPh<sub>3</sub>, que puede ser desplazado por el etileno, por lo que pueden actuar como catalizadores de polimerización de un solo componente. La presencia del ligando monodentado, que en ningún momento abandona el medio de reacción y compite con el monómero, hace difícil comparar al que se da en el caso de los PymNox, donde el sistema de activación con reactivos organoaluminico no da lugar a esta situación de competencia. Sin embargo, los catalizadores salicilaldiminato se pueden activar también con agentes secuestrantes de fosfina, como el Ni(COD)<sub>2</sub> o B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, lo cual conduce a un sistema catalítico más activo, y afín al que se obtiene por la combinación de complejos halogenados o de acac con alumoxanos u otros reactivos organoaluminicos. Aunque persisten importantes diferencias entre nuestra metodología y la que emplea Grubbs, lo que dificulta una comparación precisa, se dan interesantes analogías entre ambos sistemas. Por ejemplo, la introducción de un grupo arilo en la posición 6 del anillo aromático central es un factor crucial en ambos sistemas, mejorando tanto la actividad catalítica como el peso molecular de los polímeros. En el sistema PymNox, el efecto resulta mucho más destacado cuando se emplea el complejo acetilacetonato **3f** como agente precursor. Este factor contrasta con lo que se observa en el caso de los derivados iminopiridina, en los que la introducción del sustituyentes en la posición 6 conduce a catalizadores poco activos. Ello ha sido atribuido a la intrusión de dicho sustituyente en el espacio requerido para la catálisis, que es mucho más importante en este sistema debido menor tamaño del anillo quelato.<sup>[102]</sup> La influencia de los factores electrónicos es también digna de comentario. La presencia de un sustituyente MeO-, donador de electrones, tiene un efecto parecido en los catalizadores PymNox y salicilaldiminato, causando un ligero incremento del peso molecular del polímero y un descenso moderado de la actividad

catalítica. Sin embargo, la influencia del grupo nitro, fuertemente atractor de electrones, difiere en ambos sistemas. En los salicilaldiminatos, este grupo produce un notable incremento de la actividad catalítica y del peso molecular de los polímeros (los cuales presentan un índice de polidispersidad inusualmente altos). Por el contrario, el complejo **1c** produce tan sólo oligómeros con una actividad catalítica media o baja. Esta diferencia de comportamiento viene a apoyar nuestra propuesta de este complejo experimenta un proceso de descomposición o profunda alteración durante el proceso de activación.

Resulta ilustrativo comentar brevemente las actividades y pesos moleculares que se obtienen con algunos de los catalizadores de polimerización más activos basados en níquel, las cuales se comparan en la tabla 10.

Complejo	ref.	[Cat]	P°	T°	Actividad		Mn	Mw	Mw/Mn	Me/1000C
		$\mu\text{M}$	Bar	°C	kg PE/ mol·h·B	kg PE/ mol·h				
		50	5	30	1885	9428	30 900	55 002	1,78	33
	[104]	17	1	25	10 824	10 824	31 000	76 000	2,5	38
	[105]	80	5	30	680	3 400	22 500	78 100	3,5	47
	[66]	833	7	25	18	123	10 217	23 500	2,3	40
		833	7	0	29	200	115 238	242 000	2,1	5
	[67]	722	18	10	355	6 400	40 000	120 000	3	20

**Tabla 10.** Comparación de las actividades de algunos catalizadores de polimerización

Como se puede observar, la actividad catalítica que se registra con el complejo **3f** rivaliza con los resultados obtenidos con los mejores catalizadores de polimerización descritos con el níquel. Tanto en términos de actividad absoluta, como si se tiene en cuenta la presión al expresarla. Al superar el umbral de 1000 Kg PE/mol·h·bar, se puede considerar que este sistema entra dentro de los catalizadores de polimerización *muy activos*, con arreglo a la clasificación cualitativa propuesta por Gibson.<sup>[106]</sup> El catalizador PymNox sólo es

superado por los catalizadores de tipo  $\alpha$ -diimina, aunque la diferencia de actividad es pequeña (8.000 frente a 10.000 Kg PE/mol·h) y podría no ser significativa. Por otro lado, la actividad catalítica del sistema PymNox destaca frente a la que se registra con sus contrapartidas isoestructurales eléctricamente neutras, los salicilaldiminatos, que es menor. El peso molecular del polímero producido por **3f** es similar al que generan los catalizadores  $\alpha$ -diimina, lo cual resulta algo sorprendente, ya que el apantallamiento estéreo de las posiciones axiales, que se considera necesario para generar polímeros de alto peso molecular, es más eficaz en los segundos debido a la presencia de dos grupos 2,6-diisopropilo, y no sólo uno, como ocurre en el primero de estos catalizadores. El contenido en ramas es también similar en los polímeros producidos por ambos sistemas, y menor que en el de su análogo de tipo salicilaldiminato. Asimismo resulta destacable el bajo índice de polidispersidad del polímero producido por el catalizador PymNox, que es el menor de los que se muestran en la tabla. En conjunto, las características del polietileno producido por **3f** son excelentes desde el punto de vista de su posible aplicación práctica, y se acercan mucho al del polietileno LLDPE comercial.

#### **4. Polimerización de etileno usando complejos organometálicos como catalizadores de un solo componente.**

Los complejos alílicos de níquel son precursores poco eficaces para la polimerización del etileno. En los ensayos que hemos realizado con estos compuestos, sólo el complejo **5a** mostró alguna actividad, bajo condiciones de elevada presión y temperatura (40 bar, 60 °C), produciendo oligómeros de bajo peso molecular. Como quiera que la actividad que se registra (aprox 120 Kg/mol·h) es más bien baja, no insistimos en el estudio de estos precursores.

El complejo alquílico **7f** tampoco presenta actividad catalítica por sí mismo, posiblemente debido a que el ligando piridina se encuentra firmemente enlazado al metal y no es desplazado por el etileno bajo las condiciones de la catálisis. Sin embargo, el derivado catiónico de paladio **9f** cataliza la oligomerización del etileno, produciendo oligómeros que se caracterizan por una distribución de Flory-Schulz de 0,68 (es decir, constituido principalmente por moléculas C4 – C12). Aunque pequeña, la actividad que exhibe este complejo indica que los derivados PymNox de paladio pueden ser catalíticamente activos. Es posible que la inactividad que se observa en otros experimentos se deba a la incompatibilidad del catalizador con los reactivos organoaluminicos, aunque este extremo queda aún pendiente de confirmación.



Como conclusión de este estudio hemos investigado brevemente el uso de este complejo en la copolimerización del etileno con monómeros polares: acrilato de metilo y acetato de vinilo (Tab. 11). El acrilato de metilo hace disminuir la actividad catalítica de este complejo, pero no la anula por completo ni siquiera bajo concentraciones relativamente elevadas del comonómero (0,1 y 3 M, experimentos 2 y 4). Sin embargo, el catalizador no incorpora el monómero acrílico, produciendo oligómeros de etileno cuyas características son similares a la que se obtiene en el experimento de homopolimerización. Por otra parte, el acetato de vinilo induce la desactivación total del catalizador (entrada 3).

	Comonómero (M, ml)	Tiempo h	Actividad <sup>[a]</sup> Kg /mol·h	$\alpha$
1	no	2,3	11,0	0,68
2	MA (0,1 M, 1 ml)	16	3,6	0,62
3	VA (0,1 M, 1ml)	2	0,00	--
4	MA (3M, 27 ml)	24	1,68	--

Condiciones: 20  $\mu$ mol catalizador, disolvente, tolueno; volumen total 100 ml, temperatura, 30° C, presión de etileno 5 bar. [a] Calculada a partir del consumo de etileno.

**Tabla 11.** Oligomerización de etileno catalizada por **9f** en presencia de comonómeros polares.

### III. Conclusiones

- Se sintetizaró una serie de seis ligandos Piridina imina *N*-óxido, PymNox **a – f**, con diferentes sustituyentes en el anillo de piridina y la función imina, isoestructurales a los salicilaldiminatos pero eléctricamente neutros.
- La longitud del enlace N-O permite ordenar los ligandos según la fuerza donadora del oxígeno, sin embargo las diferencias electrónicas son tenues y aparte del ligando **c** con el sustituyente nitro en para, que muestra un enlace N-O con un carácter doble significativo, los demás ligandos son parecidos.
- Se prepararon ligandos análogos a **f**, 2-iminopiridina **g** y salicilaldiminato **h**.
- Para cada ligando, se sintetizaron los derivados de níquel dibromo **1a – 1f** y **1g** y uno de paladio **2f**. Los primeros son complejos paramagnéticos y a la vista de la estructura cristalina de **1b**, pentacoordinados y dímeros en el estado sólido, el de paladio es diamagnético.
- Se prepararon los complejos de acetilacetato de Ni **3f** y de Pd **4f** con el ligando **f**. El primero presenta geometría octaédrica y es paramagnético, el segundo es plano cuadrado. Se prepararon también los análogos **3g** y **3h** con los correspondientes ligandos. **3h** presenta una estructura parecida a la de **3f**, al contrario **3g** es plano cuadrado y diamagnético.
- Se sintetizaron los complejos alílicos de Ni **5a – 5f** y de Pd **6a, 6c – 6f** con los ligandos PymNox.
- El estudio cristalográfico y espectroscópico de los complejos alílicos muestra que, desde el punto de vista electrónico, el ligando PymNox solo presenta una ligera asimetría, siendo la función *N*-óxido un donador algo mas débil que la imina. Por otra parte, las características electrónicas de los distintos ligandos siguen las tendencias esperadas y no presentan diferencias muy marcadas.
- Se sintetizaron los alquilos de Ni **7f** y de Pd **9f**. Ambos complejos son catiónicos, tetraédricos y diamagnéticos. La función *N*-óxido permanece inalterada en estos complejos demostrando la capacidad de esta función en soportar alquilos de metales de transición de este grupo.
- Los distintos dihaluros se ensayaron en la polimerización del etileno, activados con MMAO. El precursor **2f** de paladio es inactivo. Los derivados de níquel de

ligandos PymNox **1a** – **1f** son activos, en las condiciones de 5 bar de etileno, 30°C y concentraciones de precatalizador de 5 a 10  $\mu\text{M}$ . La cantidad de MMAO optima varía con cada precursor, desde 50 equivalentes hasta 1500 equivalentes. Las actividades registradas se encuentran en el rango 10 – 3.000 Kg/mol·h, siendo el catalizador **1f** el más activo y **1c** y **1e** los menos activos. Los polímeros son por lo general oligómeros ligeros ( $M_n = 2000$ ) con fracciones volátiles importantes y predominantes en los casos de **1c** y **1e**. **1f** rinde unos polímeros de peso mayor ( $M_n = 20.000$ ). Los catalizadores presentan una estabilidad mediana con tiempos de vida del orden de 15 min. Por el contrario el catalizador **1f** tiene unos tiempos de vida limitados por lo general inferiores a los 10 min., además presenta una gran sensibilidad a cantidades de MMAO superiores a 50 equivalentes.

- Los precursores dihaluros de PymNox son catalizadores modestos. Las diferencias de comportamiento entre los diferentes precursores siguen globalmente las tendencias observadas por Grubbs con los catalizadores neutros de salicilaldiminatos de níquel, pero los PymNox son globalmente más activos, con la excepción de **1c**.
- Todos los dihaluros **1a** – **1f** se ensayaron en la copolimerización de etileno y acrilato de metilo, activados con MMAO. Únicamente el precursor **1b** es activo. Las actividades y los rendimientos son bajos pero una cantidad apreciable, del orden de 1%, de unidades de acrilato de metilo se incorpora en la cadena polimérica. Un estudio de RMN del polímero revela que estas unidades se presentan incorporadas dentro de la cadena de polietileno. Esto contrasta con la incorporación a finales de cadena observada con las  $\alpha$ -diiminas de Pd catiónicas de Brookhart y se asemeja más a la de los fosfosulfonatos de Pd neutros de Drent.
- **3f** se probó en la polimerización de etileno activado con complejos alcoxo alquilaluminios  $\text{AlEt}_2(\text{OEt})$ ,  $\text{AlMe}_2(\text{OMe})$  o MMAO. Este precursor rinde un catalizador muy activo (hasta 8.000 Kg PE/mol·h) con tiempos de vida superiores a los de los dihaluros. Los polímeros son de peso molecular relativamente altos (30.000 uma) y poco ramificados (30 Me/1000C).
- Los análogos **3g** y **3h** son inactivos o muy poco activos en las mismas condiciones, lo que demuestra la importancia y el beneficio de la función N-óxido.

- El complejo de paladio **9f** es un aducto de acetonitrilo que es activo en la polimerización de etileno y es capaz de polimerizar este en presencia de acrilato de metilo pero no incorpora éste comonomero.

## IV. Parte experimental

### 1. Consideraciones generales

Todas las operaciones se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno utilizando las técnicas convencionales de Schlenk. El THF y el éter dietílico se secaron por destilación sobre cetilo de benzofenona, el hexano, el éter de petróleo y el tolueno se destilaron sobre sodio metálico, el acetonitrilo y el diclorometano sobre hidruro de calcio. Todos los disolventes fueron destilados y desoxigenados inmediatamente antes de su utilización. La fracción de éter de petróleo utilizada tenía un punto de ebullición entre 40 y 60°C.

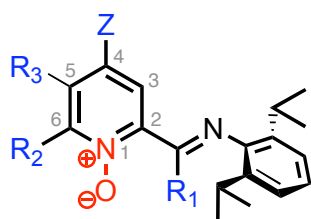
Los análisis elementales de los compuestos sintetizados se realizaron en los Servicios de Microanálisis del Centro de Investigaciones Científicas "Isla de la Cartuja" y del Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla. Los espectros de Infrarrojo (I.R) se registraron en un espectrómetro Bruker Vector 22, los espectros de Ultravioleta (U.V) en un espectrómetro Perkin Elmer y los de resonancia magnética nuclear (RMN) en los espectrómetros Bruker DPX 300, DRX 400 y 500. Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se referenciaron respecto al tetrametilsilano, usando las señales de resonancia de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del disolvente empleado como referencia interna. Los disolventes deuterados se secaron por destilación sobre  $\text{CaH}_2$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) o por destilación sobre cetilo de benzofenona ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

Los análisis de cromatografía en fase gaseosa (GPC), de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y RMN de los polímeros se hicieron en el Centro de Tecnología de Repsol-YPF en Madrid. La caracterización de la fracción volátil de las reacciones de oligomerización se llevó a cabo utilizando un cromatógrafo de gases Agilent modelo 6890, equipado con una columna de gases TR-110232 de 30 m x 0.25 mm con un flujo de He de 2 mL/min, con un detector TCD y usando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como referencia interna. La caracterización de los polímeros obtenidos se realizó en el Centro de Tecnología Repsol-YPF (GPC a baja temperatura y RMN) y en el Laboratorio de Tecnología de Polímeros (LATEP) de la Universidad Rey Juan Carlos de Madrid (GPC a alta temperatura y DSC).

Las piridinas (Aldrich) (acetil piridina, picolina *N* óxido, quinaldina), la 2,6-diisopropilanilina (Aldrich) así como los complejos  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (Aldrich) y  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  (Alfa Aesar) se usaron sin previo tratamiento.

Los compuestos  $\text{dmeNiBr}_2^{[107]}$   $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2^{[108]}$   $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2^{[109]}$   $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$   $\text{Py}_2^{[90]}$  al igual que el ligando salicilaldiminato,<sup>[66]</sup> la sal de tetraarilborato de sodio y de plata así como su correspondiente ácido  $\text{H}(\text{OEt}_2)_2\text{BAR}'_4^{[110]}$  se prepararon mediante los procedimientos descritos en la bibliografía.

## 2. Ligandos PymNox

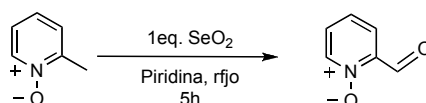


Número	R1	R2	R3	Z
<b>a</b>	H	H	H	H
<b>b</b>	Me	H	H	H
<b>c</b>	H	H	H	NO <sub>2</sub>
<b>d</b>	H	H	H	OMe
<b>e</b>	H	Benzo		H
<b>f</b>	H	Ph	H	H

### Síntesis del ligando **a** (2-(N-2,6-Diisopropilfenil)formaldimino)piridina N-óxido

La síntesis del ligando **a** se lleva a cabo en dos etapas, que se describen a continuación.

#### 2-piridincarbaldehído N-óxido



Método modificado de la bibliografía:<sup>[64]</sup> Una mezcla de 5,45g (50 mmol) de picolina N óxido y 5,54 g (50 mmol) de óxido de selenio en 25 mL de piridina se calientan a reflujo durante 5 horas. A continuación el residuo sólido se filtra y la disolución se concentra a vacío. El residuo aceitoso se extrae con tolueno caliente (4x50mL). TLC (sílice. Acetona:Éter (2:1)):  $R_f=0,4$  producto; 0,08 Picolina N óxido. Se aíslan 5,16g (83%) del producto deseado purificado por cromatografía flash con acetona:éter (2:1) en la primera fracción. Tras llevar a sequedad se obtiene el producto como un sólido amarillo.

Formula  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

Peso molecular: 123.10 g/mol

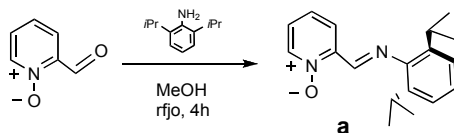
#### Análisis elemental

Calculado: C 58,54; H 4,09; N 11,38

Obtenido: C 58,06; H 4,11; N 11,25

**<sup>1</sup>H-RMN** (500MHz; CDCl<sub>3</sub>; 298K): δ 10.61 (s, 1H, CHO); 8.19 (d, 1H, CH Py 6; <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz); 7.80 (d, 1H, CH Py 5, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz); 7.43 (t, 1H, CH Py 3, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz); 7.30 (t, 1H, CH Py 4, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz)

**(2-(N-2,6-Diisopropilfenil)formaldimino)piridina N-óxido **a****



A una disolución de 2-piridincarbaldehído *N*-óxido (5,16 g, 42 mmol) en metanol (200 mL) se añade 8mL (42mmol) de 2,6 diisopropilfenilina y 3 gotas de ácido acético. Tras 4 horas a reflujo la mezcla se concentra bajo presión reducida y se deja cristalizar a -20°C en hexano. El producto se aísla como un sólido cristalino amarillo (9,43g, Rdto: 66%).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O

Peso molecular: 282,17 g/mol

**Análisis elemental**

Calculado: C 76,56; H 7,85; N 9,92

Obtenido: C 75,94; H 7,95; N 9,81

**Punto de fusión:** 130,4 °C

**<sup>1</sup>H-RMN** Tabla 1

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN** Tabla 3

**I.R.** (Nujol, ν cm<sup>-1</sup>): 1628 cm<sup>-1</sup> (C=N); 1603 (C=N); 1251 (N-O)

**UV/Vis.:** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C = 10<sup>-5</sup> M; λ = nm (ε = 10<sup>5</sup> mol<sup>-1</sup> · L · cm<sup>-1</sup>)): 363 (0,337); 290 (1,175); 248 (2,93)

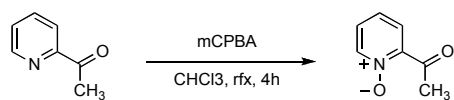
**Espectro de Masas** (ESI; MeOH) *m/z*: 321 [M+K]<sup>+</sup>; 305 [M+Na]<sup>+</sup>; 283 [M+H]<sup>+</sup>.

**Rayos X:** Fig. 3, Pag. 95

**Síntesis del ligando **b** (2-(N-2,6-Diisopropilfenil)acetaldimino)piridina N-óxido**

La síntesis del ligando **b** se lleva a cabo en dos etapas, que se describen a continuación.

**2-Acetilpiridina N-óxido**



La acetil piridina (20 mmol) se disuelve en  $\text{CHCl}_3$  (25mL) y se le añade ácido meta cloroperbenzoico (MCPBA) (70 mmol) en  $\text{CHCl}_3$  (25 mL). Tras 4 horas de reacción a  $50^\circ\text{C}$  el disolvente se evapora bajo presión reducida y el residuo se purifica por cromatografía "flash" sobre gel de sílice. TLC (sílice,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :Acetona 1:1)  $R_f$  = 1 restos orgánicos, 0,8 mCPBA en exceso, 0,2 producto

Formula  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$

Peso molecular: 137,14 g/mol

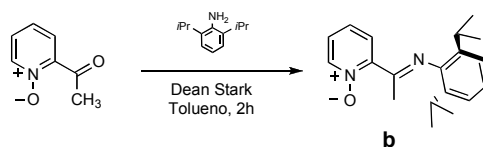
#### Análisis elemental

Calculado: C 61,31; H 5,14; N 10,21

Obtenido: C 61,29; H 5,11; N 10,25

$^1\text{H-RMN}$  (400MHz;  $\text{CDCl}_3$ ; 298K):  $\delta$  8.17 (d, 1H, Py 6,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz); 7.67 (d, 1H, Py 3,  $^3J_{\text{HH}} = 10.0$  Hz); 7.34 (t, 1H, Py 4); 7.30 (t, 1H, Py 5); 2.77 (s, 3H, Me)

#### 2-(N-2,6-diisopropilfenil)acetaldimino)piridina N-óxido **b**



En un sistema de Dean Stark, la 2-acetilpiridina *N*-óxido (10 mmol, 1,37g) se disuelve en 20 mL de tolueno seco y se adicionan 1,5 eq. de 2,6 diisopropilanilina (15 mmol, 2,83mL). La mezcla se calienta a reflujo durante 2 horas, se lleva a sequedad y el residuo aceitoso se purifica mediante cromatografía flash sobre sílice usando  $\text{CHCl}_3$  para eliminar el exceso de la anilina y acetona para eluir el producto. Los disolventes se eliminan bajo presión reducida aislandose el producto como un aceite marrón (2,5g, Rdto: 89%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$

Peso molecular: 296,41 g/mol

#### Análisis elemental

Calculado: C 76,99; H 8,16; N 9,45

Obtenido: C 76,29; H 8,10; N 9,24

**Punto de fusión:**  $77^\circ\text{C}$

$^1\text{H-RMN}$  Tabla 1

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$  Tabla 3

**I.R.** (Nujol,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): (C=N) 1635,7; (N-O) 1254,5

**UV/Vis.:** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $C = 10^{-5}$  M;  $\lambda = \text{nm}$  ( $\epsilon = 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ )): 363 (0,337); 290 (1,175); 248 (2,93)

**Espectro de Masas** (ESI; MeOH)  $m/z$ : 297,17  $[\text{M}+\text{H}]^+$

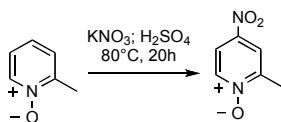
**Rayos X:** fig. 3 Pag. 95



**Síntesis del ligando **c** (2-(N-2,6-Diisopropilfenil)formaldimino)-4-nitropiridina N-óxido**

La síntesis del ligando **c** se lleva a cabo en tres etapas, que se describen a continuación.

*4-nitro-2-picolina N-óxido.*



Formula  $C_6H_6N_2O_3$

Peso molecular: 154,12 g/mol

Método modificado de la bibliografía:<sup>[28]</sup> Una disolución de 5,45 g de 2-picolina N óxido (50 mmol) y 15 g de  $KNO_3$  en 50 mL de  $H_2SO_4$  concentrado se calientan a  $80^\circ C$  durante 20 h. La disolución se neutraliza con  $Na_2CO_3$  hasta la precipitación del producto, que se filtra y se recristaliza de  $CH_2Cl_2$  obteniéndose 4g del producto puro (50%).

**Análisis elemental**

Calculado: C 46,76; H 3,92; N 18,18

Obtenido: C 46,78; H 3,83; N 18,58

<sup>1</sup>H-RMN (300MHz;  $CDCl_3$ ; 298K):  $\delta$  8.28 (d, 1H, CH Py 6,  $^3J_{HH} = 7.0$  Hz); 8.1 (d, 1H, CH Py 5,  $^4J_{HH} = 3.0$  Hz); 7.96 (dd, 1H, CH Py 3,  $^4J_{HH} = 3.0$  Hz;  $^3J_{HH} = 7.0$  Hz); 2.53 (s, 3H, Me)

*4-nitro-2-piridincarbaldehído N-óxido.*



Método modificado de la bibliografía:<sup>[64]</sup> Una mezcla de 4g (26 mmol) de 4-nitro-2-picolina N óxido y 3,4 g (30 mmol) de óxido de selenio en 25 mL de piridina se calientan a reflujo durante 8 horas. El precipitado solidó se filtra y el filtrado se concentra bajo vacío. El residuo aceitoso se extrae con tolueno caliente (4x50mL). TLC (sílice. Acetona:éter 1:3):  $R_f=0,7$  producto; 0,07 Pícolina N óxido. El producto se disuelve en acetona y se filtra sobre un poco de sílice. Tras llevar a sequedad se obtiene el compuesto como un sólido amarillo.

Formula  $C_6H_4N_2O_4$

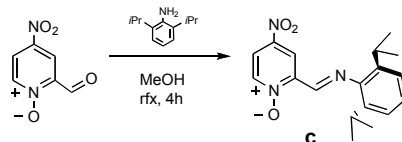
Peso molecular: 168,10 g/mol

**Análisis elemental**

Calculado: C 42,87; H 2,40; N 16,66

Obtenido: C 42,65; H 2,53; N 16,25

<sup>1</sup>H-RMN (300MHz; CDCl<sub>3</sub>; 298K): δ 10.46 (s, 1H, CHO); 8.58 (s, 1H, CH Py 5); 8.28 (d, 1H, CH Py 6); 8.11 (d, 1H, CH Py 3)

**(2-(N-2,6-Diisopropilfenil)formaldimino)-4-nitropiridina N-óxido c**

A una disolución de 4-nitro-2-piridincarbaldehído *N* óxido (1,74 g, 10,35 mmol) en metanol (200 mL) se añade 2mL (10,5 mmol) de 2,6 diisopropilanilina y 3 gotas de ácido acético. La mezcla se agita 4 horas a reflujo y se concentra. El residuo se extrae con hexano, la mezcla se filtra y la disolución se enfría a -20°C, cristalizando el producto como un sólido de color amarillo. De las aguas madres se saca una segunda fracción del producto que se purifica mediante cromatografía flash con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:Éter:Hexano (1:1:2). (TLC: Sílice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:éter:Hexano (1:1:2)) *R<sub>f</sub>* = 0,89 Anilina; 0,46 producto; 0,1 picolina *N* óxido). Se aislan en total 1,5g (45%) del producto esperado como un sólido cristalino amarillo.

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>

Peso molecular: 327,37 g/mol

**Análisis elemental**

Calculado: C 66,04; H 6,47; N 12,84

Obtenido: C 65,84; H 6,51; N 12,70

**Punto de fusión:** 123,1 °C

<sup>1</sup>H-RMN Tabla 1

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN Tabla 3

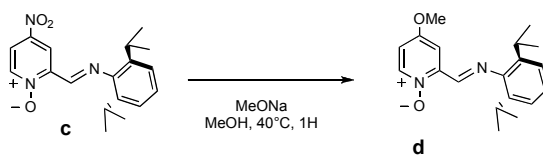
**I.R.** (Nujol, ν cm<sup>-1</sup>): 1630 (C=N); 1608 (C=N); 1343 (NO<sub>2</sub>); 1274 (N-O)

**UV/Vis.:** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C = 10<sup>-5</sup> M; λ = nm (ε = 10<sup>5</sup> mol<sup>-1</sup> · L · cm<sup>-1</sup>)): 342 (0,863); 278 (1,558); 221 (3,199)

**Espectro de Masas** (ESI; MeOH) *m/z*: 328,2 [M+H]<sup>+</sup>; 350,2 [M+Na]<sup>+</sup>; 366,2 [M+K]<sup>+</sup>

**Rayos X:** Fig. 3, Pag. 95

**Síntesis del ligando c (2-(N-2,6-Diisopropilfenil)formaldimino)-4-metoxipiridina N-óxido**



Formula  $C_{19}H_{24}N_2O_2$

Peso molecular: 312,40 g/mol

Método modificado de la bibliografía:<sup>[28]</sup> Bajo atmósfera inerte, a una disolución del compuesto **c** (500 mg; 1,5 mmol) en metanol seco (5 mL) se añade gota a gota una disolución de metóxido sódico ( $CH_3ONa$ ; 100 mg; 1,5 mmol) disuelto en metanol seco (5 mL). Tras calentar la mezcla a 40°C durante una hora, se añaden 20 mL de agua. El producto se extrae con diclorometano, las fases orgánicas se secan sobre  $MgSO_4$ , se filtran y la disolución se lleva a sequedad. Se obtiene el producto como un sólido amarillo (338 mg; 72%).

**Análisis elemental**

Calculado: C 73,05; H 7,74; N 8,97

Obtenido: C 73,19; H 8,10; N 8,39

**Punto de fusión:** 108,8 °C

**$^1H$ -RMN** Tabla 1

**$^{13}C\{^1H\}$ -RMN** Tabla 3

**I.R.** (Nujol,  $\nu$   $cm^{-1}$ ): 1619  $cm^{-1}$  (C=N); 1591  $cm^{-1}$  (C=N); 1298  $cm^{-1}$  ( $OMe$ ); 1193  $cm^{-1}$  (N-O)

**UV/Vis.:** ( $CH_2Cl_2$ , C =  $10^{-4}$  M;  $\lambda$  = nm ( $\epsilon$  =  $10^4$  mol $^{-1}$  . L .  $cm^{-1}$ )): 388 (0,372); 293 (1,422); 243 (2,697); 226 (3,267)

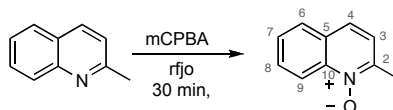
**Espectro de Masas** (ESI; MeOH)  $m/z$  = 313,2  $[M+H]^+$ ; 335,2  $[M+Na]^+$ ; 351,2  $[M+K]^+$

**Rayos X:** Fig. 3, Pag. 97

**(2-(N-2,6-Diisopropilfenilimino)formaldimino)Quinolina N-óxido**

Este ligando se prepara en tres etapas, que se detallan a continuación.

**Quinaldina N-óxido**



A una disolución de mCPBA (5,17g; 30 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25mL) se añade 1,35 mL de quinaldina (10mmol) gota a gota. Tras 5 min. de agitación a temperatura ambiente se calienta a reflujo durante 30min. A continuación se lava la disolución con una disolución saturada de  $\text{NaHCO}_3$  y se extrae el producto con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2x30mL). La fase orgánica se secan sobre  $\text{MgSO}_4$  se filtra y la disolución se lleva a sequedad. Se obtiene 1,4g (90%) del producto deseado como un sólido marrón pálido.

Formula  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$

Peso molecular: 159,18 g/mol

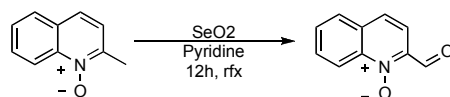
#### Análisis elemental

Calculado: C 75,45; H 5,70; N 8,80

Obtenido: C 75,65; H 6,01; N 8,95

$^1\text{H-RMN}$  (400MHz;  $\text{CDCl}_3$ ; 298K):  $\delta$  8.74 (d, 1H, CH quin. 3); 7.79 (d, 1H, CH quin. 6); 7.70 (t, 1H, CH quin. 8); 7.64 (d, 1H, CH quin. 9); 7.55 (t, 1H, CH quin. 7); 7.29 (d, 1H, CH quin. 4); 2.70 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 2-Quinoleincarbaldehído N-óxido.



Formula  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$

Peso molecular: 173,16 g/mol

Método modificado de la bibliografía:<sup>[64]</sup> Una mezcla de 1,4g (9mmol) del N óxido de partida y 1,33 g (12mmol) de dióxido de selenio en 15 mL de piridina se calientan a reflujo durante 15 horas. El residuo sólido se filtra, se lava con piridina y a continuación el filtrado se concentra a vacío. El producto se extrae con tolueno caliente (4x50mL) y se lleva a sequedad. TLC (sílice, éter)  $R_f$  = 0,6 producto; 0 producto de partida. El producto se purifica por cromatografía flash con éter dietílico (1,1g , 74%).

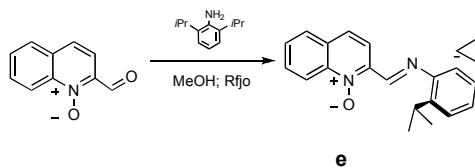
#### Análisis elemental

Calculado: C 69,36; H 4,07; N 8,09

Obtenido: C 70,05; H 4,01; N 8,45

$^1\text{H-RMN}$  (400MHz;  $\text{CDCl}_3$ ; 298K):  $\delta$  10.83 (s, 1H, CHO); 8.76 (d, 1H, CH quin. 3); 7.88 (d, 1H, CH quin. 4), 7.77 (m, 4H, CH quin.)

2- (N-2,6-Diisopropilfenil)formaldimino)Quinoleína N-óxido **e**



Una mezcla de 1,1g (6,35mmol) del N óxido, de 1,33 mL (7mmol) de 2,6 diisopropilanilina y unas gotas de ácido acético en 15 mL de metanol se calienta a reflujo durante 4 horas. Tras ese tiempo el disolvente se evapora bajo presión reducida y el exceso de anilina se elimina mediante precipitación del producto en hexano en frío. Se obtienen 1,9 mg (5,73mmol; 90% en esa etapa, 57% de rendimiento global) del producto como un sólido amarillo.

Formula: C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O

Peso molecular: 332,44 g/mol

**Análisis elemental**

Calculado: C 79,48; H 7,27; N 8,42

Obtenido: C 79,53; H 7,39.

**Punto de fusión:** 85,8 °C

<sup>1</sup>H-RMN Tabla 2

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN Tabla 4

**I.R.** (Nujol,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 1726 ;  $\nu$ (C=N) 1618,8 ;  $\nu$  (N-O) 1230

**UV/Vis.:** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C = 10<sup>-5</sup> M;  $\lambda$  = nm ( $\epsilon$  = 10<sup>5</sup> mol<sup>-1</sup> . L . cm<sup>-1</sup>)): 381 (0,423); 325 (0,587); 282 (2,59); 247 (2,33)

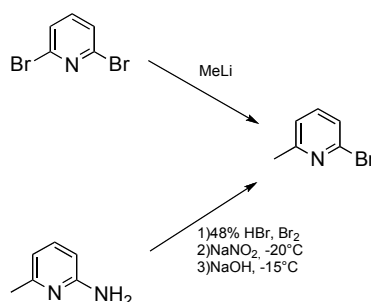
**Espectro de Masas** (ESI; MeOH)  $m/z$  = 355,1 [M+Na]<sup>+</sup>.

**Rayos X:** Fig. 3, Pag. 95

**Síntesis del ligando f 2-(N-2,6-Diisopropilfenil)formaldimino)-6-fenil-piridina N-óxido**

La síntesis del ligando **f** se lleva a cabo en varias etapas, que se describen a continuación.

## 6-bromo-2-picolina



MÉTODO 1<sup>[111]</sup>: A una disolución de dibromopiridina (50 mmol; 11,84g) en éter dietílico (100 mL) se añade a -50°C, 32 mL de metililitio (1,6 M en éter dietílico) gota a gota y se deja agitar dos horas a esa temperatura. Durante las dos horas siguientes se deja subir a la temperatura ambiente y finalmente se añade agua (100 mL). El producto se extrae con éter (3 x 15 mL), la fase orgánica se lava con agua, se seca sobre MgSO<sub>4</sub> y se lleva a sequedad. El producto se purifica mediante cromatografía sobre gel de sílice con una mezcla éter dietílico / hexano 1:8 (TLC, SiO<sub>2</sub>: 0,56 2-etil-6-bromo-piridina; 0,4 2-metilo-6-bromo-piridina; 0,28 bromo-piridina) Se obtiene 1,79g (20%) del producto deseado.

MÉTODO 2<sup>[70]</sup>: 5,4 g de 2-amino-picolina (50 mmol) se disuelven en 25 mL de ácido bromohídrico del 47% a temperatura ambiente en un matraz con agitación fuerte. A continuación la disolución se enfría a -20°C y se añade una disolución de bromo (7,5 mL, 150 mmol) frío gota a gota sobre un periodo de 30 min. La mezcla resultante se agita durante 90 min a esa temperatura y después se añade gota a gota una disolución nitrito de sodio (10g; 150 mmol) en agua (100 mL). La disolución se deja que alcance 15°C en una hora y se agita 45 min. a esa temperatura. La disolución se enfría de nuevo a -20°C y se trata con una disolución acuosa de NaOH (33g en 50 mL de agua), durante la adición la temperatura se mantiene a -10°C máximo. Tras la adición se deja que la mezcla alcance temperatura ambiente y se agita 1 hora. El producto se extrae con acetato de etilo, la fase orgánica se seca sobre MgSO<sub>4</sub> y el disolvente se evapora bajo presión reducida. El producto se purifica por cromatografía flash (TLC: SiO<sub>2</sub> Eter / Hexano 1/8. R<sub>f</sub> = 0,58 impurezas; 0,29 producto) y se obtiene como un aceite amarillo (3,53g; 40%).

Formula C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>BrN

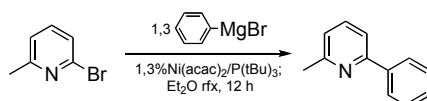
Peso molecular: 172,02 g/mol

#### Análisis elemental

Calculado: C 41,89; H 3,52; N 8,14

Obtenido: C 42,01; H 3,65; N 8,15

<sup>1</sup>H-RMN (300MHz; CDCl<sub>3</sub>; 298K): δ 7.38 (t, 1H, CH Py 4, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz); 7.26 (d, 1H, CH Py 3, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz); 7.08 (d, 1H, CH Py 5, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz); 2.51 (s, 3H, Me)

*6-fenil-2-picolina*

Método modificado de la bibliografía.<sup>[69]</sup> A una mezcla de 6-bromo-2-picolina (1,76g; 10,2 mmol), [Ni(acac)<sub>2</sub>] (32 mg; 0,13 mmol) y P(tBu)<sub>3</sub> (0,13mL; 0,13 mmol) en éter dietílico (20 mL) a 0°C se añade gota a gota una disolución (7,8mL, 12,48 mmol) en éter dietílico del bromuro de fenil magnesio en un periodo de 10 min. La mezcla se agita a 40°C en ampolla cerrada bajo N<sub>2</sub> durante 18 horas. A continuación se añade una disolución diluida de HCl (20mL) y se agita durante 15 min. Se separan las fases, se descarta una primera fase orgánica extraída con éter dietílico (2x15mL). La fase acuosa se neutraliza con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hasta que no haya evolución de CO<sub>2</sub> y precipitación del producto como un sólido amarillo pálido. La disolución básica se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x20mL), las fases orgánicas se secan sobre MgSO<sub>4</sub> se filtran y se llevan a sequedad. El producto se obtiene puro como un aceite amarillo (1,63g; 94,5%)

Formula C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N

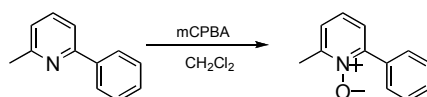
Peso molecular: 169,22 g/mol

**Análisis elemental**

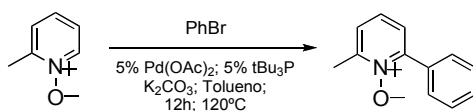
Calculado: C 85,17; H 6,55; N 8,28

Obtenido: C 84,95; H 6,68; N 8,02

<sup>1</sup>H-RMN (400MHz; CDCl<sub>3</sub>; 298K): δ 7.7 (dd, 2H, CH Ph *o*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz); 7.62 (d, 1H, CH Py 4, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz); 7.50 (d, 2H, CH Ph *m*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz); 7.46 (d, 1H, CH Py 3, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz); 7.41 (dd, 1H, CH Ph *p*, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz); 7.09 (d, 1H, CH Py 5, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz); 2.65 (s, 3H, Me).

*6-fenil-2-picolina N-óxido*

MÉTODO 1: A una disolución de mCPBA (5,17g, 30 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) se añade gota a gota la 2-metilo-6-fenilo-piridina (1,63g, 9,6mmol). La disolución se agita 5 min a temperatura ambiente antes de llevarla a reflujo durante 4 horas, la reacción se monitorea por TLC (SiO<sub>2</sub>, éter dietílico/éter de petróleo 1:1). La mezcla de reacción se lava con una disolución saturada de NaHCO<sub>3</sub> y el producto se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, las fases orgánicas se secan sobre MgSO<sub>4</sub> y se llevan a sequedad. El producto cristaliza en éter dietílico en frío (1,16g; 65,5%) como un sólido amarillo pálido.



MÉTODO 2: *Síntesis alternativa a partir de la 2-picolina N-óxido. Método modificado de la bibliografía.*<sup>[71]</sup>

En una ampolla de vidrio con llave de teflón young y agitador magnetico, se mezclan picolina *N*-óxido (6,36 g; 60 mmol), bromo benceno (2,1 mL; 20 mmol), acetato de paladio (224,5 mg; 1 mmol), tert-butil fosfina (1 mL; 1 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4,2 g; 30 mmol) en tolueno (100 mL). La ampolla se cierra bajo nitrógeno y se calienta a 120°C durante 12 horas. A continuación la disolución se filtra sobre celite y se lleva a sequedad. El producto se purifica por cromatografía flash con acetona.

Formula C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO

Peso molecular: 185,22 g/mol

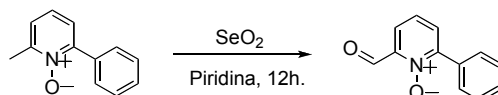
#### Análisis elemental

Calculado: C 77,81; H 5,99; N 7,56

Obtenido: C 77,50; H 5,89; N 7,36

<sup>1</sup>H-RMN (400MHz; CDCl<sub>3</sub>; 298K): δ 7.76 (dd, 2H, CH Ph *o*); 7.43 (dd, 2H, CH Ph *m*); 7.24 (t, 1H, CH Ph *p*); 7.29 (dd, 1H, CH Py 5); 7.23 (t, 1H, CH Py 4); 7.20 (d, 1H, CH Py 3); 2.56 (s, 3H, Me);

#### 6-fenil-piridincarbaldehído N-óxido



Formula C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>

Peso molecular: 199,20 g/mol

Método modificado de la bibliografía:<sup>[64]</sup> Una mezcla de la 2-metil-6-fenil-piridina *N* óxido (1,16 g, 6,27 mmol) y 800 mg de dióxido de selenio (7,2 mmol) se disuelven en 50 mL de piridina y se calienta a reflujo una noche. Tras filtrar y lavar el residuo sólido con piridina, la disolución se lleva a sequedad y el producto se extrae con tolueno caliente. La mezcla se purifica mediante cromatografía flash sobre sílice, (TLC: SiO<sub>2</sub>, Eter dietílico *R<sub>f</sub>* = 0,7 (2-carbaldehído-6-fenil-piridina *N* óxido) 0,16 (2-metil-6-fenil-piridina *N* óxido)), se obtiene en una primera fracción eluida con eter dietílico 440 mg (35%) del producto deseado y en una segunda fracción eluida con acetato de etilo 550 mg del producto de partida (47%).

#### Análisis elemental

Calculado: C 72,35; H 4,55; N 7,03

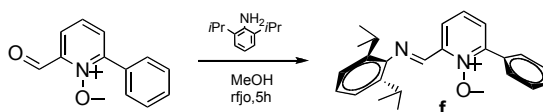
Obtenido: C 71,96; H 4,40; N 6,95

<sup>1</sup>H-RMN (400MHz; CDCl<sub>3</sub>; 298K): δ 10.67 (s, 1H, CHO); 7.78 (d, 1H, CH Py 3); 7.75 (d, 2H, CH Ph



o); 7.59 (d, 1H, CH Py 5); 7.53 (t, 1H, CH Py 4); 7.5 (d, 2H, CH Ph *m*); 7.35 (t, 1H, CH Ph *p*)

### 2-(*N*-2,6-Diisopropilfenil)formaldimino)-6-fenil-piridina N-óxido **f**



Formula  $C_{24}H_{26}N_2O$

Peso molecular: 358,47 g/mol

Una disolución en metanol (50 mL) de 2-carbaldehído-6-fenilo-piridina N óxido (440 mg; 2,2mmol) y de 2,6-diisopropilanilina (0,5 mL; 2,5mmol) se calienta a reflujo 4,5 horas con unas gotas de ácido acético. A continuación el disolvente se evapora bajo presión reducida y se aísla un aceite amarillo que cristaliza de hexano en frío. (709mg; 90%)

**Punto de fusión:** 132,5 °C

#### Análisis elemental

Calculado: C 80,41; H 7,31; N 7,81

Obtenido: C 80,44; H 7,35; N 7,83

<sup>1</sup>H-RMN Tabla 2

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN Tabla 4

**I.R.** (Nujol,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 1623, 1586, 1321, 1292, 1250, 1234, 1190, 1160

**UV/Vis.:** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C = 10<sup>-5</sup> M;  $\lambda$  = nm ( $\epsilon$  = 10<sup>5</sup> mol<sup>-1</sup> · L · cm<sup>-1</sup>)): 369 (0,107); 278 (0,781); 227 (3,17)

**Espectro de Masas** (ESI; MeOH)  $m/z$  = 359,2 [M+H]<sup>+</sup>; 381,2 [M+Na]<sup>+</sup>; 397,2 [M+K]<sup>+</sup>

**Rayos X:** fig 3, Pag. 95

### 3. Síntesis del ligando **g** 2-(*N*-2,6-Diisopropilfenil)formaldimino)-6-fenil-Piridina

Método modificado de la bibliografía:<sup>[28]</sup> A una disolución del ligando *N* óxido correspondiente (359 mg, 1 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) se añade PCl<sub>3</sub> (0,26 mL, 3 mmol) lentamente a temperatura ambiente. Tras 1 hora a reflujo la mezcla se enfría y se vierte sobre hielo. Después de neutralizar con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> el producto se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 10 mL). Las fases orgánicas se secan sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se llevan a sequedad, se obtiene 302 mg (88%) del producto como un aceite amarillo que cristaliza en hexano.

$C_{24}H_{26}N_2$

Peso molecular: 342,47 g/mol

**Análisis elemental**

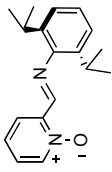
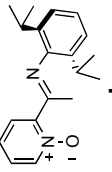
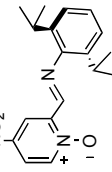
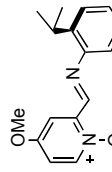
Calculado: C 84,17; H 7,65; N 8,18

Obtenido: C 84,80; H 7,10; N 7,98

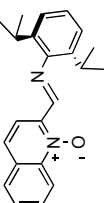
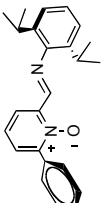
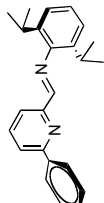
**<sup>1</sup>H-RMN** *Tabla 2*

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN** *Tabla 4*

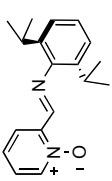
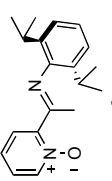
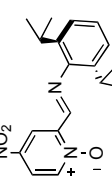
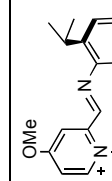
Tabla 1. RMN de  $^1\text{H}$  de los ligandos PymNox

RMN $^1\text{H}$							
	CHN (R1)	Py 3	Py 4 (Z)	Py 5	Py 6	Ar	<i>p</i> Pr
 <p><b>a.</b> (500 MHz; <math>\text{CDCl}_3</math>; 298K)</p>	8.89 (s, 1H)	7.35 (m, 2H, CH Py 3 y 4)		8.18 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{Hz}$ , $^4J_{\text{HH}} = 2.5\text{Hz}$ )	8.23 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.5\text{Hz}$ , $^4J_{\text{HH}} = 2.5\text{Hz}$ )	7.15 (d, 2H, CH Ar <i>o</i> , $^3J_{\text{HH}} = 6.0\text{Hz}$ ) 7.11 (t, 1H, CH Ar <i>p</i> , $^3J_{\text{HH}} = 6.0\text{Hz}$ )	2.91 (q, 2H, CHMeMe) 1.16 (d, 12H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{Hz}$ )
 <p><b>b.</b> (500 MHz; <math>\text{CDCl}_3</math>; 298K)</p>	2.18 (s, 3H, Me)	7.62 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.6\text{Hz}$ )	7.34 (t, 1H)	7.32 (t, 1H)	8.22 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{Hz}$ )	7.15 (d, 2H, CH Ar <i>m</i> , $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{Hz}$ ) 7.10 (t, 1H, CH Ar <i>p</i> , $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{Hz}$ )	2.87 (m, 2H, CHMeMe); 1.21 (d, 6H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 7.15\text{Hz}$ ); 1.15 (d, 6H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 7.15\text{Hz}$ )
 <p><b>c.</b> (300 MHz; <math>\text{CDCl}_3</math>; 298K)</p>	8.77 (s, 1H)	8.97 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 3.4\text{Hz}$ )	-	8.16 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{Hz}$ , $^4J_{\text{HH}} = 3.4\text{Hz}$ )	8.28 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{Hz}$ )	7.14 (m, 3H, CH Ar <i>p</i> y <i>m</i> )	2.86 (m, 2H, CHMeMe); 1.17 (d, 6H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{Hz}$ ); 1.16 (s, 6H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{Hz}$ )
 <p><b>d.</b> (300 MHz; <math>\text{CDCl}_3</math>; 298K)</p>	8.91 (s, 1H)	7.68 (d, 1H, $^4J_{\text{HH}} = 3.3\text{Hz}$ )	3.94 (s, 3H, O- CH <sub>3</sub> )	6.91 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{Hz}$ , $^4J_{\text{HH}} = 3.3\text{Hz}$ )	8.13 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{Hz}$ )	7.14 (m, 3H, CH Ar <i>p</i> y <i>m</i> )	2.88 (m, 2H, CHMeMe) 1.16 (d, 12H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{Hz}$ )

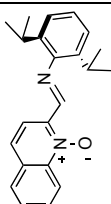
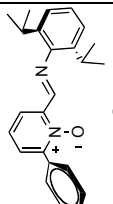
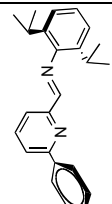
**Tabla 2.** RMN de  $^1\text{H}$  de los ligandos PymNox

RMN $^1\text{H}$						
	CHN (R1)	Py 3	Py 4 (Z)	Py 5	Py 6 (R2)	Ar
 <p><b>e.</b> (400 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>; 298K)</p>	9.13 (s, 1H)	8.77 (d, 1H, CH quin. 3, $^3J_{\text{HH}} = 8.8\text{Hz}$ ); 7.89 (d, 1H, CH quin. 6, $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ ); 7.78 (m, 2H, CH quin. 8 y 9) 7.70 (t, 1H, CH quin. 7, $^3J_{\text{HH}} = 8\text{Hz}$ )				7.16 (m, 3H, CH Ar)
 <p><b>f.</b> (500 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>; 298K)</p>	8.94 (s, 1H)	8.16 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ , $^4J_{\text{HH}} = 2.0\text{Hz}$ )	7.36 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ )	7.51 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ , $^4J_{\text{HH}} = 2.0\text{Hz}$ )	7.78 (d, 2H, CH Ph o, $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$ ); 7.47 (m, 2H, CH Ph m); 7.46 (t, 1H, CH Ph p)	7.16 (d, 2H, CH Ar m, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{Hz}$ ); 7.12 (t, 1H, CH Ar p, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{Hz}$ )
 <p><b>g.</b> (400 MHz, <math>\text{CDCl}_3</math>; 298K)</p>	8.44 (s, 1H)	8.27 (d, 1H)	7.94 (t, 1H)	7.88 (t, 1H)	8.12 (d, 2H, CH Ph m); 7.53 (t, 2H, CH Ph o); 7.48 (d, 1H, CH Ph p)	7.22 (d, 2H, CH Ar m); 7.16 (t, 1H, CH Ar p)
						2.96 (m, 2H, CHMeMe); 1.18 (d, 12H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{Hz}$ ); 2.96 (m, 2H, CHMeMe); 1.18 (d, 12H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{Hz}$ ); 3.05 (m, 2H, CHMeMe); 1.22 (d, 12H, CHMeMe)

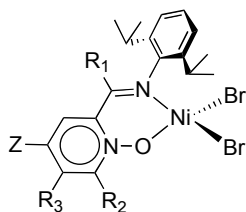
**Tabla 3.** RMN de  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  de los ligandos PymNox

RMN $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$								
	CHN (R1)	Py 2	Py 3	Py 4 (Z)	Py 5	Py 6	Ar	R <sup>r</sup>
 <p><b>a.</b> (75 MHz; <math>\text{CDCl}_3</math>; 298K)</p>	155.4	148.6	124.8 (CH Py <sub>3</sub> )	125.2 (CH Py <sub>4</sub> )	127.6 (CH Py <sub>5</sub> )	140.3 (CH Py <sub>6</sub> )	145.8 (C <sub>ipso</sub> Ar) 125.8 (CH Ar <i>p</i> ) 123.4 (2C, CH Ar <i>m</i> )	137.5 (2C, C <sub>q</sub> -CHMeMe); 28.2 (2C, CHMeMe); 23.7 (4C, CHMeMe)
 <p><b>b.</b> (500 MHz; <math>\text{CDCl}_3</math>; 298K)</p>	165.3 (1C, Cq=N) 20.2 (1C, Me)	149.9	126.3 (CH Py <sub>3</sub> )	126.5 (CH Py <sub>4</sub> )	126.5 (CH Py <sub>5</sub> )	140.5 (CH Py <sub>6</sub> )	144.9 (C <sub>ipso</sub> Ar) 124.6 (CH Ar <i>p</i> ) 123.5 (2C, CH Ar <i>m</i> )	136.4 (2C, C <sub>q</sub> -CHMeMe); 28.4 (2C, CHMeMe); 23.8 (2C, CHMeMe); 23.2 (2C, CHMeMe)
 <p><b>c.</b> (300 MHz; <math>\text{CDCl}_3</math>; 298K)</p>	153.6	148.0	121.3 (CH Py <sub>3</sub> )	142.5 (C <sub>q</sub> Py <sub>4</sub> )	119.4 (CH Py <sub>5</sub> )	141.5 (CH Py <sub>6</sub> )	146.8 (C <sub>ipso</sub> Ar) 125.8 (CH Ar <i>p</i> ) 123.5 (2C, CH Ar <i>m</i> )	137.5 (2C, C <sub>q</sub> -CHMeMe) 28.3 (2C, CHMeMe) 23.8 (4C, CHMeMe)
 <p><b>d.</b> (300 MHz; <math>\text{CDCl}_3</math>; 298K)</p>	155.6	148.4	108.0 (CH Py <sub>3</sub> )	157.5 (C <sub>q</sub> -OMe Py <sub>4</sub> ) 56.6 (O-CH <sub>3</sub> )	115.2 (CH Py <sub>5</sub> )	141.1 (CH Py <sub>6</sub> )	145.9 (C <sub>ipso</sub> Ar) 125.3 (CH Ar <i>p</i> ) 123.4 (2C, CH Ar <i>m</i> )	137.5 (2C, C <sub>q</sub> -CHMeMe) 28.3 (2C, CHMeMe) 23.7 (4C, CHMeMe)

**Tabla 4.** RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los ligandos PymNox

RMN $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$								
	CHN (R1)	Py 2	Py 3	Py 4 (Z)	Py 5	Py 6 (R2)	Ar	R <sup>1</sup>
 <p><b>e.</b> (75 MHz; <math>\text{CDCl}_3</math>; 298K)</p>	156.1	148.9 ( $\text{C}_q$ quin. 2)	142.2 ( $\text{C}_q$ quin. 10); 131.3 ( $\text{C}_q$ quin. 5); 130.9 (CH quin. 8) 130.0 (CH quin. 4); 128.6 (CH quin. 3); 125.7 (CH quin. 7) 120.2 (CH quin. 9); 119.7 (CH quin. 6)				142.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ar) 125.3 (CH Ar <i>p</i> ) 123.4 (2C, CH Ar <i>m</i> )	137.6 (2C, $\text{C}_q$ -CHMeMe) 28.3 (2C, CHMeMe) 23.8 (4C, CHMeMe).
 <p><b>f.</b> (125 MHz; <math>\text{CDCl}_3</math>; 298K)</p>	155.9	148.4	123.5 (CH Py 3)	124.8 (CH Py 4)	128.7 (CH Py 5)	150.0 ( $\text{C}_q$ Py 6) 132.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ph) 124.8 (CH Ph <i>p</i> ) 129.4 (2C, CH Ph <i>m</i> ) 128.4 (2C, CH Ph <i>o</i> )	146.2 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ar) 129.7 (CH Ar <i>p</i> ) 123.1 (2C, CH Ar <i>m</i> )	137.3 (2C, $\text{C}_q$ -CHMeMe) 28.0 (2C, CHMeMe) 23.5 (4C, CHMeMe)
 <p><b>g.</b> (100 MHz; <math>\text{CDCl}_3</math>; 298K)</p>	163.6	157.4	119.4 (CH Py 3)	137.4 (CH Py 4)	137.2 (CH Py 5)	154.4 ( $\text{C}_q$ Py 6) 137.9 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ph) 129.3 (CH Ph <i>p</i> ) 128.8 (2C, CH Ph <i>o</i> ) 127.0 (2C, CH Ph <i>m</i> )	148.5 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ar) 124.4 (CH Ar <i>p</i> ) 123.0 (2C, CH Ar <i>m</i> )	122.0 (2C, $\text{C}_q$ -CHMeMe) 28.0 (2C, CHMeMe) 23.4 (4C, CHMeMe)

#### 4. Preparación de los halocomplejos de níquel 1a-1f



número	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Z
<b>1a</b>	H	H	H	H
<b>1b</b>	Me	H	H	H
<b>1c</b>	H	H	H	NO <sub>2</sub>
<b>1d</b>	H	H	H	OMe
<b>1e</b>	H	Benzo		H
<b>1f</b>	H	Ph	H	H

**Procedimiento general:** A una disolución de 308mg (1mmol) de NiBr<sub>2</sub>(DME), en 20mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> o de THF, se añade gota a gota a -30°C el ligando PymNox correspondiente (1,1mmol) disuelto en 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> o de THF. Tras media hora de agitación a temperatura ambiente el producto empieza a precipitar. Al cabo de 2 horas la mezcla se filtra. El sólido de color rojo / naranja (**1a**, **1b**, **1c**, **1d**) verde (**1e**) o rosa (**1f**) se lava con 2x10 mL de hexano y se seca bajo presión reducida. (70-75%).

##### 1a

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NiO

Peso molecular: 500,88 g/mol

Sólido rojo rosado

##### Análisis elemental

Calculado: C 43,16; H 4,43; N 5,59

Obtenido: C 43,29; H 4,82; N 5,71

**I.R.** (Nujol,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (C=N) 1632,5 ;  $\nu$ (N-O) 1209

**UV/Vis.:** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 10<sup>-4</sup> M,  $\lambda$  = nm,  $\epsilon$  = 10<sup>-4</sup> mol<sup>-1</sup> . L . cm<sup>-1</sup>): 324 (0,40); 283 (0,784); 241 (1,90)

**Espectro de Masas** (ESI; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + MeOH)  $m/z$  : 421,1 [NiBr(L)]<sup>+</sup>

**Susceptibilidad magnética:**  $\mu_C$  = 3,28 MB

##### 1b

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>NiO

Peso molecular: 514,91 g/mol

Sólido rojo oscuro.

##### Análisis elemental

Calculado: C 44,32; H 4,70; N 5,44

Obtenido: C 45,01; H 5,02; N 5,29

**<sup>1</sup>H-RMN** (300MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298K):  $\delta$  27.7 (1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 15 Hz; CH Py); 21.8 (2H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 27 Hz, CH Ar); 21.1 (1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 28 Hz, CH Ar); 11.9 (2H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 440 Hz, CHMeMe); 4.2 (6H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 22 Hz, CHMeMe); 1.4 (6H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 59 Hz, CHMeMe); -5.9 (1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 26 Hz, CH Py); -16.7 (1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 26 Hz, CH Py); -17.4 (1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 25 Hz, CH Py); -26.7 (3H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 33 Hz, CH<sub>3</sub>)

**I.R.**(Nujol,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1617,6;  $\nu(\text{N}-\text{O})$  1213,3

**UV/Vis.:** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $10^{-4}$  M,  $\lambda$  = nm,  $\epsilon$  =  $10^{-4}$   $\text{mol}^{-1}$  . L .  $\text{cm}^{-1}$ ): 234,21 (2,00)

**Susceptibilidad magnética:**  $\mu\text{C}$  = 3,48 MB

**Rayos X:** Fig. 7 Pag. 100

### 1c

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{N}_3\text{NiO}_3$

Peso molecular: 545,87 g/mol

Sólido rojo

#### Análisis elemental

Calculado: C 39,60; H 3,88; N 7,70

Obtenido: C 40,08; H 4,66; N 7,39

**I.R.** (Nujol,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1628, 1606, 1583, 1345, 1277, 1255, 1198, 1167, 1074, 951, 932, 811, 798

**UV/Vis.:** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $10^{-5}$  M,  $\lambda$  = nm( $\epsilon$  =  $10^{-5}$   $\text{mol}^{-1}$  . L .  $\text{cm}^{-1}$ )): 338 (0,40); 275 (0,48); 223 (3,2)

**Susceptibilidad magnética:**  $\mu\text{C}$  = 2,93 MB

### 1d

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_2\text{NiO}_2$

Peso molecular: 530,90 g/mol

Sólido rojo

#### Análisis elemental

Calculado: C 42,98; H 4,56; N 5,28

Obtenido: C 43,13; H 5,08; N 5,44

**I.R.** (Nujol,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3318, 1637, 1613, 1489, 1310, 1191, 1165, 1107, 1022, 944, 796

**UV/Vis.:** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $10^{-5}$  M,  $\lambda$  = nm( $\epsilon$  =  $10^{-5}$   $\text{mol}^{-1}$  . L .  $\text{cm}^{-1}$ )): 331 (0,69); 283 (1,06); 240 (2,74)

**Espectro de Masas** (ESI,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  + MeOH)  $m/z$  : 763,1  $[\text{NiBrL}_2]^+$ ; 451  $[\text{NiBrL}]^+$ ; 313,2  $[\text{L}+\text{H}]^+$

**Susceptibilidad magnética:**  $\mu\text{C}$  = 3.22 MB

### 1e

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_2\text{NiO}$

Peso molecular: 550,94 g/mol

Sólido verde

#### Análisis elemental

Calculado: C 47,96; H 4,39; N 5,08

Obtenido: C 47,64; H 4,94; N 4,75

**$^1\text{H}$ -RMN** (300MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298K):  $\delta$  23.1 (1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 76 Hz, CH Qui); 14.2 (1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 61 Hz, CHMeMe); 11.9 (1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 30 Hz, CH Ar); 11.0 (1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 64 Hz, CHMeMe); 8.9 (3H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 98 Hz, CHMeMe); 8.5 (1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 20 Hz, CH Qui); 8.2 (1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 20 Hz, CH Qui); 7.7 (2H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 74 Hz, CH Ar); 5.0 (3H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 73 Hz, CHMeMe); 4.0 (3H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 85 Hz, CHMeMe); 3.4 (3H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 98



Hz, CH Qui); 2.7 (1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 24 Hz, CH Qui); 2.0 (3H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 49 Hz, CHMeMe); -15.9 (1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 56 Hz, CH Py).

**I.R.** (Nujol,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1703, 1629, 1613, 1307, 1196, 1140, 1102, 887, 748, 722.

**UV/Vis.:** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $10^{-4}$  M,  $\lambda$  = nm ( $\epsilon$  =  $10^{-4}$   $\text{mol}^{-1}$  . L .  $\text{cm}^{-1}$ ): 325 (0,57); 277 (1,55); 258 (1,77); 223 (3,18)

**Espectro de Masas** (ESI,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  + MeOH)  $m/z$ : 333,2  $[\text{L}+\text{H}]^+$ ; 469  $[\text{NiBrL}]^+$ ; 801,2  $[\text{NiBrL}_2]^+$

**Susceptibilidad magnética:**  $\mu_C$  = 3,44 MB

## 1f

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{N}_2\text{NiO}$

Peso molecular: 576,97 g/mol

Sólido rojo anaranjado.

### Análisis elemental

Calculado: C 49,96; H 4,54; N 4,86

Obtenido: C 49,53; H 4,69; N 4,51

**$^1\text{H}$ -RMN** (300MHz;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K):  $\delta$  31.2 (1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 30 Hz, CH Py); 21.0 (2H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 45 Hz, CH Ar); 17.7 (1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 71 Hz, CH Ar); 11.9 (2H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 213 Hz, CHMeMe); 10.6 (2H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 30 Hz, CH Ph); 8.7 (1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 24 Hz, CH Py); 4.5 (6H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 35 Hz, CHMeMe); 2.37 (6H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 61 Hz, CHMeMe); 0.5 (2H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 30 Hz, CH Ph); -11.4 (1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 44 Hz, CH Py); -14.4 (1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 33 Hz, CH Py).

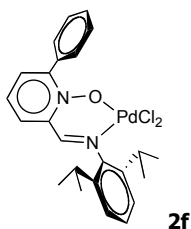
**I.R.** (Nujol,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1630; 1599; 1408; 1315; 1278; 1234; 1205; 1166; 1101; 763

**UV/Vis.:** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $10^{-4}$  M,  $\lambda$  = nm,  $\epsilon$  =  $10^{-4}$   $\text{mol}^{-1}$  . L .  $\text{cm}^{-1}$ ): 336 (0,87); 289 (1,73); 250 (2,53)

**Espectro de Masas** (ESI,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  + MeOH)  $m/z$ : 495  $[\text{LMBR}]^+$

**Susceptibilidad magnética:**  $\mu_C$  = 3,52 MB

## 5. Síntesis del complejo 2f



Adaptación de la bibliografía<sup>[55]</sup>

Una disolución del ligando (0,5mmol; 179,2 mg) y de cloruro de paladio (0,5 mmol; 88 mg) en acetonitrilo se agita a 40°C durante 4 horas. A continuación se lleva a sequedad, el residuo se lava con hexano (2x15 mL) y se seca a vacío (rdto: 230 mg; 84%).

$C_{24}H_{26}Cl_2N_2OPd$

Peso molecular: 535,80 g/mol

Sólido amarillo

#### Análisis elemental

Calculado: C 53,80; H 4,89; N 5,23

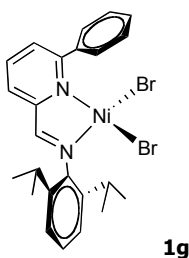
Obtenido: C 54,01; H 4,95; N 5,45

$^1H$ -RMN Tabla 22

$^{13}C\{^1H\}$ -RMN Tabla 23

I.R. (Nujol,  $\nu$   $cm^{-1}$ ): 1624; 1597; 1309; 1232; 1186; 971; 831; 808; 768; 696; 666

## 6. Síntesis del complejo 1g



A una disolución de 308mg (1mmol) de  $NiBr_2(DME)$ , en 20mL de  $CH_2Cl_2$ , se añade gota a gota a temperatura ambiente el ligando (377mg, 1,1mmol) disuelto en 5 mL de  $CH_2Cl_2$ . Tras dos horas de agitación a esta temperatura la disolución roja/naranja se separa por filtración y se lleva a sequedad. El sólido rojo se lava con 2x10 mL de hexano y se seca bajo presión reducida. (450mg; 80%)

$C_{24}H_{26}Br_2N_2Ni$

Peso molecular: 560,97 g/mol

Sólido rojo.

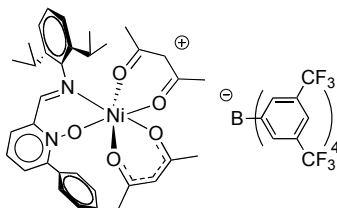
$^1H$ -RMN (400MHz;  $CDCl_3$ ; 298K):  $\delta$  79.36 (s, 1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 6.1 Hz); 49.49 (s, 1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 6.1 Hz); 34.04 (s, 1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 347 Hz); 22.23 (s, 2H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 26.3 Hz); 19.53 (s, 2H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 24.6 Hz); 11.02 (s, 2H, 28.6 Hz); 9.00 (s, 2H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 235 Hz); 7.62 (s, 2H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 28.6 Hz); 7.55 (s, 3H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 29.3 Hz); 3.43 (s, 3H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 7.0 Hz); 3.10 (s, 3H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 128 Hz); 1.76 (s, 3H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 25.8 Hz); 1.25 (s, 1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 44,6 Hz); 0,069 (s, 1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 8.6 Hz); -13,12 (s, 1H,  $\Delta\nu_{1/2}$  = 22.3 Hz).

I.R. (Nujol,  $\nu$   $cm^{-1}$ ): 2956.77; 2854.54; 23.17; 1592.48; 1459.48; 1377.32; 1328.66; 1307.54; 1257.66; 1219.62; 1173.07; 1100.60; 1056.80; 1018.23; 933.74; 855.11; 819.33; 801.57; 762.61

Susceptibilidad magnética:  $\mu_C$  = 3,14 MB

## 7. Complejos de acetilacetonato de níquel y de paladio

### Síntesis del complejo 3f



A una disolución de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (0,5 mmol; 152 mg) en éter (15 mL) se añade una disolución del ligando (0,5 mmol) en éter (10 mL) a temperatura ambiente. A continuación se añade una disolución del ácido  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2\text{BAR}'_4]$  (0,5 mmol; 506 mg) en éter (10 mL). La mezcla se agita 50 min. se lleva a sequedad y el sólido se lava con hexano (2x15 mL) en frío.

$\text{C}_{66}\text{H}_{53}\text{BF}_{24}\text{N}_2\text{NiO}_5$

Peso molecular: 1479,60 g/mol

Sólido amarillo

#### Análisis elemental

Calculado: C 53,58; H 3,61; N 1,89

Obtenido: C 53,33; H 3,47; N 1,91

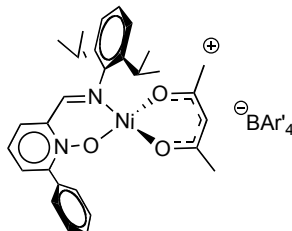
**I.R.** (Nujol,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1785, 1637, 1592, 1522, 1461, 1277, 1215, 1124, 1021, 931, 887, 837, 765, 715

**UV/Vis.:** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $C = 10^{-4}$  M;  $\lambda = \text{nm}$  ( $\epsilon = 10^4$   $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ )): 413 (0,28); 301 (1,52); 268 (2,8)

**Espectro de Masas:** (ESI;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $m/z = 515,15$   $[\text{M}-\text{acac}]^+$ ; 863  $[\text{M}]^-$

**Susceptibilidad magnética:**  $\eta = 2,90$  MB

### Síntesis del complejo 3f'



#### Método 1

A una disolución de **3f** (0,5 mmol; 740 mg) en tolueno (15 mL) se añade una disolución 1,6M de dietiletoxialuminio en tolueno (0,5 mmol; 0,34mL) a baja temperatura ( $-80^\circ\text{C}$ ). La mezcla se agita 2 horas, se lleva a sequedad y el sólido marrón se lava con hexano (2x15 mL) en frío.

## Método 2

Una mezcla de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  (0,5 mmol; 152 mg), el ligando (0,5 mmol; 179,2 mg) y el ácido de tetraarilborato ( $[\text{H}(\text{OEt})_2\text{BAR}'_4]$ ; 0,5 mmol; 506 mg) en tolueno (50 mL) se calienta a reflujo. El exceso resultante de acetilacetona se extrae por destilación azeotrópica en un dispositivo de Dean Stark durante 3 h, vaciando el brazo para retirar la acetilacetona y se añade varias veces 10 mL de disolvente para que no se quede en seco. A continuación la mezcla se lleva a sequedad y el sólido marrón se lava con hexano (2x15 mL) en frío.



Peso molecular: 1379,48 g/mol

**Análisis elemental**

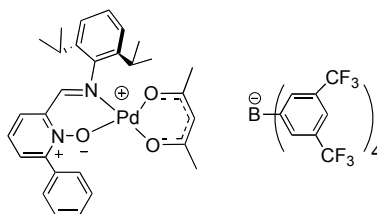
Calculado: C 53,11; H 3,29; N 2,03

Obtenido: C 53,33; H 3,47; N 2,05

**I.R.** (Nujol,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1637, 1592, 1522, 1461, 1277, 1215, 1124, 1021, 931, 887, 837, 765, 715

**Espectro de Masas:** (ESI;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $m/z$  = 515,15  $[\text{M}]^+$ ; 863  $[\text{M}]^-$

**Susceptibilidad magnética:**  $\mu_{\text{eff}}$  = 2,29 MB

**Síntesis del complejo 4f**

A una disolución de  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  (0,5 mmol; 152 mg) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 mL) se añade una disolución del ligando (0,5 mmol; 179,2 mg) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) a temperatura ambiente. A continuación se añade una disolución del ácido de tetraarilborato ( $[\text{H}(\text{OEt})_2\text{BAR}'_4]$  0,5 mmol; 506 mg) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL). La mezcla se agita una noche, se lleva a sequedad y el sólido amarillo se lava varias veces con hexano (2x15 mL) en frío y se seca a vacío (rdto.: 534 mg; 75%).



Peso molecular: 1427,23 g/mol

**Análisis elemental**

Calculado: C 51,33 H 3,17 N 1,96

Calculado para  $\text{C}_{61}\text{H}_{45}\text{BF}_{24}\text{N}_2\text{PdO}_3 + 1/2 \text{C}_6\text{H}_{14}$ : C 52,30; H 3,53; N 1,91

Obtenido: C 52,34; H 3,15; N 2,13

**$^1\text{H}$ -RMN** Tabla 5

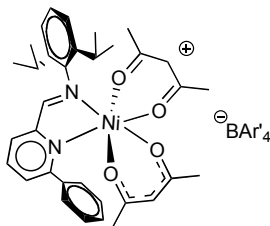
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN** Tabla 6

**I.R.** (Nujol;  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1628,3; 1609,7; 1561,9; 1520,5; 1355,1; 1123,4; 1029,6; 933,9; 886,9; 839,0; 799,7; 762,3; 744,4; 713,4

**UV/Vis.:** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C} = 10^{-4} \text{ M}$ ;  $\lambda = \text{nm}$  ( $\epsilon = 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ )): 364 (0,49); 294 (1,58)

**Espectro de Masas:** (ESI; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $m/z$  = 565,1 [M]<sup>+</sup>; 863 [M]<sup>-</sup>

### Síntesis del complejo 3g



C<sub>66</sub>H<sub>53</sub>BF<sub>24</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>

Peso molecular: 1463,60 g/mol

Sólido Amarillo

A una disolución de Ni(acac)<sub>2</sub> (0,5 mmol; 152 mg) en éter (15 mL) se añade una disolución del ligando (0,5 mmol) en éter (10 mL) a temperatura ambiente. A continuación se añade una disolución del ácido de tetraarilborato ([H(OEt)<sub>2</sub>BAR'<sub>4</sub>] (0,5 mmol; 506 mg) en éter (10 mL). La mezcla se agita 30 min. se lleva a sequedad y el sólido se lava con hexano (2x15 mL) en frío se seca a vacío (rdto.: 512 mg; 70%).

#### Análisis elemental

Calculado: C 54,16; H 3,65; N 1,91

Calculado para C<sub>66</sub>H<sub>53</sub>BF<sub>24</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> + 1 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>: C 55,80; H 4,36; N 1,81

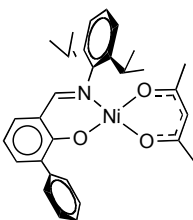
Obtenido: C 55,52; H 4,03; N 2,21

**I.R.** (Nujol, ν cm<sup>-1</sup>): 2725; 1729; 1681; 1591; 1521; 1278; 1163; 1124; 931; 886; 838; 762; 744; 714

**Espectro de masas** (ESI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + MeOH)  $m/z$  = 499,18 [M-acac]<sup>+</sup>; 343,2 [L]<sup>+</sup>; 863 [M]<sup>-</sup>

**Susceptibilidad magnética:** μ<sub>C</sub> = 2,89 MB

### Síntesis del complejo 3h



C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>NNiO<sub>3</sub>

Peso molecular: 514,28 g/mol

Sólido verde

Método modificado de la bibliografía:<sup>[75]</sup> Una disolución del ligando salicilaldimdato (358 mg, 1 mmol) y de Ni(acac)<sub>2</sub> (256 mg, 1 mmol) en tolueno (30 mL) se lleva a reflujo 4 horas en un sistema

Dean Stark para extraer el exceso de acetilacetona liberado. A continuación el disolvente se evapora bajo presión reducida, el producto se extrae con hexano y se filtra sobre Celita. La disolución se lleva a sequedad y el producto se aísla como una espuma de color amarillo (Rdto.: 370 mg; 71%).

**Análisis elemental**

Calculado: C 70,06; H 6,47; N 2,72

Obtenido: C 70,17; H 6,28; N 2,76

<sup>1</sup>H-RMN *Tabla 5*

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN *Tabla 6*

**I.R.** (Nujol,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 2957; 1579.48; 1520.35; 1449.45; 1227.70; 1168.96; 1107.39; 1029.57; 934.45; 864.72; 806.04; 769.56; 744.56; 696.22

**Tabla 5.** RMN de  $^1\text{H}$  de los I complejos de acetilacetionato

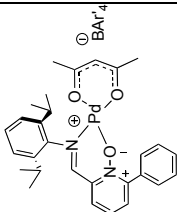
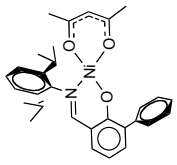
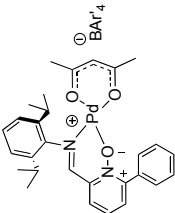
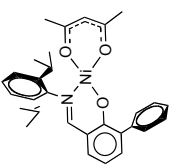
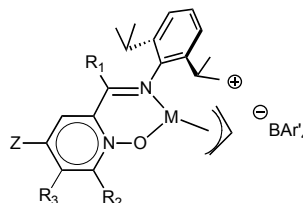
RMN <sup>1</sup> H					
	Anillo quelato	fenilo	arilo	acac	BAr' <sub>4</sub>
 <p><b>4f</b> (500 MHz; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 298K)</p>	<p>8.06 (s, 1H, CHN)</p> <p>8.08 (t, 1H, CH py 4, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz)</p> <p>8.03 (dd, 1H, CH py 3, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz)</p> <p>7.88 (dd, 1H, CH py 5, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.4 Hz)</p>	<p>7.90 (d, 2H, CH Ph o, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz)</p> <p>7.67 (t, 1H, CH Ph p, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz)</p> <p>7.60 (t, 2H, CH Ph m, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz)</p>	<p>7.43 (t, 1H, CH Ar p, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz)</p> <p>7.28 (d, 2H, CH Ar m, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz)</p> <p>3.74 (m, 2H, CHMeMe)</p> <p>1.35 (d, 6H, CHMeMe, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz)</p> <p>1.23 (d, 6H, CHMeMe, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz)</p>	<p>5.42 (s, 1H, CH acac)</p> <p>2.07 (s, 3H, Me acac)</p> <p>1.59 (s, 3H, Me acac)</p>	<p>7.72 (s, 8H, CH BAr'<sub>4</sub> o)</p> <p>7.56 (s, 4H, CH BAr'<sub>4</sub> p)</p>
 <p><b>3h</b> (400MHz; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 298K)</p>	<p>7.76 (s, 1H, CHN)</p> <p>7.38 (dd, 1H, CH Fen 3, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.4 Hz)</p> <p>7.22 (t, 1H, CH Fen 4, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz)</p> <p>7.14 (dd, 1H, CH Fen 5, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz)</p>	<p>7.63 (d, 2H, CH Ph o, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz)</p> <p>7.30 (t, 2H, CH Ph m, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz)</p> <p>6.57 (t, 1H, CH Ph p, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz)</p>	<p>7.08 (t, 1H, CH Ar p)</p> <p>7.07 (d, 2H, CH Ar m, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz)</p> <p>4.26 (m, 2H, CHMeMe)</p> <p>1.47 (d, 6H, CHMeMe, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz)</p> <p>1.20 (d, 6H, CHMeMe, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz)</p>	<p>5.14 (s, 1H, CH acac)</p> <p>1.40 (s, 6H, Me acac)</p>	-

Tabla 6. RMN de  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  de los complejos de acetilacetionato

RMN $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$					
	Anillo quelato	fenilo	Arilo	acac	$\text{BAr}'_4$
 <p><b>4f</b> (100 MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	158.3 (CHN) 141.2 ( $\text{C}_q$ , Py 6) 141.0 ( $\text{C}_q$ , Py 2) 134.9 (CH Py 4) 133.3 (CH Py 3) 133.3 (CH Py 5)	153.1 (Cipso Ph) 130.1 (2C, CH Ph m) 128.8 (2C, CH Ph o) 132.3 (CH Ph p)	140.6 (2C, $\text{C}_q$ -CHMeMe) 129.0 (Cipso Ar) 124.0 (2C, CH Ar m) 123.2 (CH Ar p) 28.9 (2C, CHMeMe) 24.0 (2C, CHMeMe) 23.0 (2C, CHMeMe)	162.5 (2C, CO) 101.3 (CH acac) 24.6 (Me acac) 24.0 (Me acac)	162.1 (4C, $\text{BAr}'_4$ , JCB = 49.5 Hz) 134.8 (8C, CH $\text{BAr}'_4$ ) 129.6 (8C, $\text{C}_q$ -CF <sub>3</sub> $\text{BAr}'_4$ , JCF = 30 Hz) 125.9 (8C, CF <sub>3</sub> , JCF = 270.75 Hz) 117.4 (4C, CH $\text{BAr}'_4$ )
 <p><b>3h</b> (100 MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	165.0 (CHN) 186.0 ( $\text{C}_q$ , C-O) 142.2 ( $\text{C}_q$ , Fen 2) 138.5 ( $\text{C}_q$ , Fen 6) 134.3 (CH Fen) 132.6 (CH Fen) 122.7 (CH Fen)	129.5 (2C, CH Ph o) 127.4 (2C, CH Ph m) 115.3 (CH Ph p)	126.6 (CH Ar m) 126.4 (CH Ar m) 120.3 (CH Ar p) 28.6 (2C, CHMeMe) 24.2 (2C, CHMeMe) 23.2 (2C, CHMeMe)	100.7 (CH acac) 25.1 (2C, CH <sub>3</sub> acac)	-

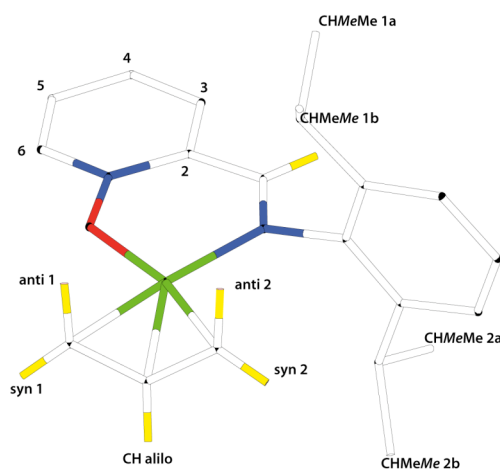


## 8. Complejos alílicos de Níquel y de Paladio



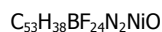
	M	R1	R2	R3	Z
<b>5a</b>	Ni	H	H	H	H
<b>5b</b>	Ni	Me	H	H	H
<b>5c</b>	Ni	H	H	H	NO <sub>2</sub>
<b>5d</b>	Ni	H	H	H	OMe
<b>5e</b>	Ni	H	benzo		H
<b>5f</b>	Ni	H	Ph	H	H
<b>6a</b>	Pd	H	H	H	H
<b>6c</b>	Pd	H	H	H	NO <sub>2</sub>
<b>6d</b>	Pd	H	H	H	OMe
<b>6e</b>	Pd	H	benzo		H
<b>6f</b>	Pd	H	Ph	H	H

A una disolución de 0,25 mmol del precursor alílico de níquel (67 mg) o de paladio (91 mg) en éter dietílico (10 mL) y enfriada a -70°C se añade una disolución del ligando PymNox correspondiente (0,5 mmol) en éter (10 mL) y a continuación una disolución de la sal de Brookhart B(3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Na (443 mg, 0,5 mmol) en éter (10 mL). La mezcla se agita 10 min. a esta temperatura y se deja que alcance temperatura ambiente. Tras 15 min. se lleva a sequedad y el producto se extrae con éter. Al añadir hexano el producto precipita como un sólido cristalino o un aceite. (Rdto: 85-90%)



### 8.1. Alilos de níquel

#### 5a



Peso molecular: 1244,34 g/mol

Sólido rojo

##### Análisis elemental

Calculado: C, 51,16; H 3,08; N 2,25

Obtenido: C 51,37; H 3,24; N 2,23

$^1\text{H}$ -RMN Tabla 8 y 7

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN Tabla 12 y 7

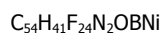
I.R.: (Nujol,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ) 1739; 1616; 1357; 1277; 1144; 932; 890

UV/Vis.: ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $C = 10^{-4}$  M;  $\lambda = \text{nm}$  ( $\epsilon = 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ )) 477 (0,564); 266 (2,28)

**Espectro de Masas** (ESI,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{MeOH}$ )  $m/z$ : 381,2  $[\text{M}]^+$ ; 863,1  $[\text{M}]^-$

**Rayos X:** Fig 15, Pag. 119

#### 5b



Peso molecular: 1259,39 g/mol

Sólido rojo

##### Análisis elemental

Calculado: C 51,50; H 3,28; N 2,22

Obtenido: C 51,45; H 3,30; N 2,23

$^1\text{H}$ -RMN Tabla 8 y 7

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN Tabla 12 y 7

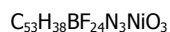
I.R.: (Nujol,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1612,8;  $\nu(\text{N}-\text{O})$  1277

UV/Vis.: ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $C = 10^{-4}$  M)  $\epsilon = 3,08 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $\lambda = 430 \text{ nm}$

**Espectro de Masas** (ESI,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{MeOH}$ )  $m/z$ : 395,1  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ; 863,1  $[\text{M}]^-$

**Rayos X:** Fig. 15, Pag. 119

#### 5c



Peso molecular: 1290,35 g/mol

Sólido rojo

$^1\text{H}$ -RMN Tabla 9 y 7

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN Tabla 13 y 7

I.R. (Nujol,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1612, 1571, 1540, 1366, 1278, 1123, 956, 932, 887

**UV/Vis.:** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $C = 10^{-5} \text{ M}$ ;  $\lambda = \text{nm}$  ( $\epsilon = 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ )): 495 (0,21); 348 (0,383); 312 (0,43); 269 (0,84); 228 (2,97)

**Espectro de Masas** (ESI,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{MeOH}$ )  $m/z$ : 426,1  $[\text{M}]^+$ ; 863,1  $[\text{M}]^-$

### 5d

$\text{C}_{54}\text{H}_{41}\text{BF}_{24}\text{N}_2\text{NiO}_2$

Peso molecular: 1275,38 g/mol

Sólido rojo

#### Análisis elemental

Calculado: C 50,85; H 3,24; N 2,20

Obtenido: C 50,20; H 2,84; N 2,82

$^1\text{H}$ -RMN *Tabla 9 y 7*

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN *Tabla 13 y 7*

**I.R.** (Nujol,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ): 1635, 1608, 1493, 1356, 1320, 1277, 1120, 1025, 952, 930, 887

**UV/Vis.:** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $C = 10^{-4} \text{ M}$ ;  $\lambda = \text{nm}$  ( $\epsilon = 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ )): 396 (0,13); 293 (0,45); 264 (0,7); 225 (3,17)

**Espectro de Masas** (ESI,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{MeOH}$ )  $m/z$ : 411,2  $[\text{M}]^+$ ; 863,1  $[\text{M}]^-$

### 5e

$\text{C}_{57}\text{H}_{41}\text{BF}_{24}\text{N}_2\text{NiO}$

Peso molecular: 1295,41 g/mol

Sólido rojo

#### Análisis elemental

Calculado: C 52,85; H 3,19; N 2,16

Obtenido: C 53,04; H 2,80; N 2,16

$^1\text{H}$ -RMN *Tabla 10 y 7*

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN *Tabla 14 y 7*

**I.R.:** (Nujol,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) 1616; 1352; 1281; 1163; 1121; 885

**UV/Vis.:** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $C = 10^{-5} \text{ M}$ ;  $\lambda = \text{nm}$  ( $\epsilon = 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ )) 475 (0,138); 265 (2,52)

**Espectro de Masas** (ESI,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{MeOH}$ )  $m/z$ : 431,2  $[\text{M}]^+$ ; 863,1  $[\text{M}]^-$

### 5f

$\text{C}_{59}\text{H}_{43}\text{BF}_{24}\text{N}_2\text{NiO}$

Peso molecular: 1321,45 g/mol

Sólido naranja

#### Análisis elemental

Calculado: C 53,63; H 3,28; N 2,12

Obtenido: C 53,51; H 3,05; N 2,12

$^1\text{H}$ -RMN *Tabla 10 y 7*

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN Tabla 14 y 7

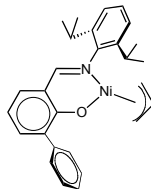
**I.R.:** (Nujol,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ) 3072; 1612; 1412; 1277; 1129; 1003; 955; 933; 899; 890; 849; 762; 700

**UV/Vis.:** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $C = 10^{-5}$  M;  $\lambda = \text{nm}$  ( $\epsilon = 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ )): 263 (0,403); 445 (0,07)

**Espectro de Masas** (ESI,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{MeOH}$ )  $m/z$  : 457,3  $[\text{M}]^+$  ; 863,1  $[\text{M}]^+$

**Rayos X:** Fig. 15; Pag. 119

## 5h



$\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{NNiO}$

Peso molecular: 471,27 g/mol

Sólido Naranja

Una disolución de ligando (358 mg; 1mmol) en 10 mL de THF se añade sobre una suspensión agitada de NaH (140 mg; 5mmol) en 20 mL de THF y se continua agitando 1 hora a la temperatura ambiente. La mezcla se filtra y el residuo sólido se lava con hexano y se seca a vacío. A continuación la sal del ligando (384 mg; 1mmol) se disuelve en 20 mL de THF y se añade al alilo de níquel. La mezcla se agita a temperatura ambiente y transcurrida 1 hora, se lleva a sequedad. El producto se extrae con pentano y se cristaliza desde una mezcla pentano/hexametildisiloxano.

### Análisis elemental

Calculado: C 73,91; H 7,27; N 2,97

Obtenido: C 74,09; H 6,99; N 3,07

$^1\text{H}$ -RMN Tabla 11

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN Tabla 15

**I.R.** (Nujol,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1602, 1539, 1428, 1334, 1281, 1228, 1174, 1107, 1072, 1031, 951, 804, 697

**Tabla 7.** Desplazamientos químicos de RMN del anión de tetrafloroborato en de los complejos alílicos y alquílicos de Níquel y Paladio

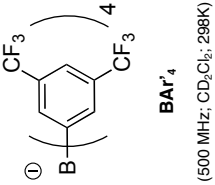
	RMN $^1\text{H}$
 <p><b>BAR'<sub>4</sub></b> (500 MHz; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 298K)</p>	<p>7.74 (s, 8H, CH BAR'<sub>4</sub> o) 7.57 (s, 4H, CH BAR'<sub>4</sub> p)</p>
	RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
	<p>162.1 (q, 4C, C<sub>q</sub>-B BAR'<sub>4</sub>, J<sub>CqB</sub> = 49.5 Hz) 135.1 (8C, CH BAR'<sub>4</sub> o) 124.9 (q, 8C, CF<sub>3</sub> BAR'<sub>4</sub>, J<sub>CqF</sub> = 270.75 Hz) 129.3 (q, 8C, C<sub>q</sub>-CF<sub>3</sub> BAR'<sub>4</sub>, J<sub>CqF</sub> = 30.0 Hz) 117.9 (4C, CH BAR'<sub>4</sub> p)</p>

Tabla 8. RMN de  $^1\text{H}$  de los alilos de níquel **5a** y **5b**

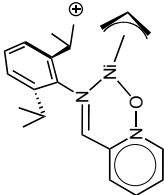
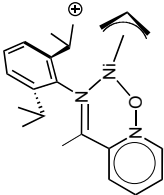
RMN $^1\text{H}$					
	Anillo quelato	Arilo	Isopropilos	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2$	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2$
 <p><b>5a</b> (500MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	8.34 (s, 1H, CHN) 8.57 (d, 1H, CH Py 6, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz) 7.89 (t, 1H, CH Py 5, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz) 7.80 (t, 1H, CH Py 4, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz) 7.76 (d, 1H, CH Py 3, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz)	7.35 (t, 1H, CH Ar p, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz) 7.28 (d, 1H, CH Ar m, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz) 7.25 (d, 1H, CH Ar m, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz)	3.51 (h, 1H, CHMeMe 1, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 3.13 (h, 1H, CHMeMe 2, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 1.4 (d, 3H, CHMeMe 1b, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 1.36 (d, 3H, CHMeMe 2b, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 1.2 (d, 3H, CHMeMe 1a, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz) 1.1 (d, 3H, CHMeMe 2a, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz)	3.62 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo syn 1, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 2.99 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo anti 1, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz) 2.29 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo anti 2, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz) 2.11 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo syn 2, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz)	6.21 (m, 1H, CH alilo)
 <p><b>5b</b> (400MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	8.55 (d, 1H, CH Py 6, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz) 8.13 (dd, 1H, CH Py 3, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz) 7.92 (t, 1H, CH Py 4, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz) 7.71 (1H, CH Py 6) 2.24 (s, 3H, Me)	7.32 (m, 3H, CH Ar)	3.5 (h, 2H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 1.45 (d, 3H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz) 1.41 (d, 3H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz) 1.22 (d, 6H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 1.15 (d, 3H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz).	3.00 (d, 1H, $\text{CH}_2$ syn alilo, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz) 2.8 (d, 1H, $\text{CH}_2$ anti alilo, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz) 1.99 (d, 1H, $\text{CH}_2$ anti alilo, $^3J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz) 1.79 (d, 1H, $\text{CH}_2$ syn alilo, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz)	5.99 (m, 1H, CH alilo)

Tabla 9. RMN de  $^1\text{H}$  de los alilos de níquel **5c** y **5d**

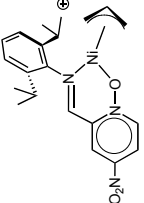
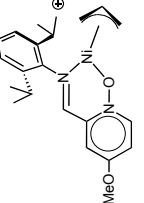
RMN $^1\text{H}$					
	Anillo quealto	Arilo	Isopropilos	$\text{CH}_2\text{CH CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2$
 <p><b>5c</b> (500MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	8.52 (s, 1H, CHN) 8.72 (d, 1H, CH Py 6, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 8.65 (d, 1H, CH Py 3, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz) 8.51 (t, 1H, CH Py 5)	7.37 (t, 1H, CH Ar p, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz) 7.28 (d, 2H, CH Ar m, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz)	3.43 (h, 2H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 1.38 (d, 6H, CHMeMe 1) 1.18 (d, 6H, CHMeMe 2)	3.78 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo syn, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 3.10 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo anti, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz) 2.50 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo anti, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz) 2.30 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo syn, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz)	6.35 (m, 1H, CH alilo)
 <p><b>5d</b> (500MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	8.24 (s, 1H, CHN) 8.41 (d, 1H, CH Py 6, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz) 7.22 (m, 2H, Py 3 y 5) 3.95 (s, 3H, O-Me)	7.33 (t, 1H, CH Ar p, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz) 7.28 (d, 2H, CH Ar m, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz)	3.52 (h, 1H, CHMeMe 1, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 3.14 (h, 1H, CHMeMe 2, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 1.4 (d, 3H, CHMeMe 1b, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 1.36 (d, 3H, CHMeMe 2b, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 1.2 (d, 3H, CHMeMe 1a, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 1.1 (d, 3H, CHMeMe 2a, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz)	3.52 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo syn 1, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 2.89 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo anti 1, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz) 2.23 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo anti 2, $^3J_{\text{HH}} = 14.0$ Hz) 2.03 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo syn 2, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz)	6.15 (m, 1H, CH alilo)

Tabla 10. RMN de  $^1\text{H}$  de los alilos de níquel **5e** y **5f**

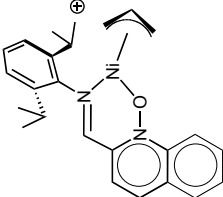
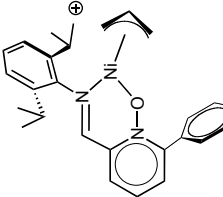
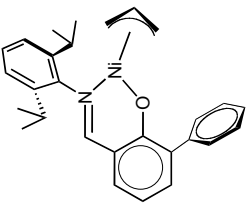
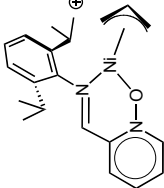
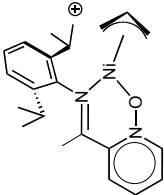
RMN $^1\text{H}$					
	Anillo quealto	Arilo	Isopropilos	$\text{CH}_2\text{CH CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2$
 <p><b>5e</b> (500MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	8.59 (d, 1H, CH Qui 3, $^3J_{\text{HH}} = 9.0\text{ Hz}$ ) 8.51 (s, 1H, CHN) 8.36 (d, 1H, CH Qui 4, $^3J_{\text{HH}} = 9.0\text{ Hz}$ ) 8.12 (d, 1H, CH Qui 6, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$ ) 8.11 (t, 1H, CH Qui 7, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$ , $^4J_{\text{HH}} = 8.5\text{ Hz}$ ) 8.02 (t, 1H, CH Qui 8, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$ ) 7.65 (d, 1H, CH Qui 9, $^3J_{\text{HH}} = 8.5\text{ Hz}$ )	7.37 (t, 1H, CH Ar p, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$ ) 7.31 (d, 1H, CH Ar m, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$ ) 7.28 (d, 1H, CH Ar m, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$ )	3.56 (h, 1H, CHMeMe 1, $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$ ) 3.21 (h, 1H, CHMeMe 2, $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$ ) 1.42 (d, 3H, CHMeMe 1b, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ ) 1.39 (d, 3H, CHMeMe 2b, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ ) 1.24 (d, 3H, CHMeMe 1a, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ ) 1.13 (d, 3H, CHMeMe 2a, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ )	3.87 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alio syn 1, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$ ) 3.22 (d, 1H, $\text{CH}_2$ anti alio 1; $^3J_{\text{HH}} = 14.0\text{ Hz}$ ) 2.43 (d, 1H, $\text{CH}_2$ anti alio 2, $^3J_{\text{HH}} = 13.0\text{ Hz}$ ) 2.22 (d, 1H, $\text{CH}_2$ syn alio 2; $^3J_{\text{HH}} = 6.5\text{ Hz}$ )	6.38 (m, 1H, CH alio)
 <p><b>5f</b> (500MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	7.95 (t, 1H, CH Py 4, $^3J_{\text{HH}} = 2.0\text{ Hz}$ ) 7.94 (s, 1H, CH Py 3) 7.79 (s, 1H, CH Py 5) 7.69 (s, 1H, Ph p) 7.62 (m, 4H, Ph)	8.32 (s, 1H, CHN) 7.35 (t, 1H, CH Ar p, $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$ ) 7.30 (d, 1H, CH Ar m, $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$ ) 7.26 (d, 1H, CH Ar m, $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$ )	3.56 (h, 1H, CHMeMe 1, $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$ ) 3.16 (h, 1H, CHMeMe 2, $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$ ) 1.4 (d, 3H, CHMeMe 1a, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ ) 1.36 (d, 3H, CHMeMe 2a, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ ) 1.24 (d, 3H, CHMeMe 1b, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ ) 1.12 (d, 3H, CHMeMe 2b, $^3J_{\text{HH}} = 6.9\text{ Hz}$ )	3.40 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alio syn 1, $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$ ) 2.87 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alio anti 1, $^3J_{\text{HH}} = 14.0\text{ Hz}$ ) 2.23 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alio anti 2, $^3J_{\text{HH}} = 14.0\text{ Hz}$ ) 2.09 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alio syn 2, $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$ )	6.15 (m, 1H, CH alio)



Tabla 11. RMN de  $^1\text{H}$  del alilo de níquel **5h**

RMN $^1\text{H}$					
	Anillo quelato	Arilo	Isopropilos	$\text{CH}_2\text{CH CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CH CH}_2$
 <p><b>5h</b> (400MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	7.93 (s, 1H, CHN) 7.70 (dd, 2H, CH Ph a, $^3J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$ , $^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$ ) 7.48 (d, 1H, CH Fen 3, $^3J_{\text{HH}} = 5.4 \text{ Hz}$ ) 7.38 (t, 2H, CH Ph m, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$ ) 7.27 (t, 1H, CH Fen 4, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$ ) 7.18 (m, 4H, CH Ar my p + CH Fen 5) 6.66 (t, 1H, CH Ph p, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ );	7.18 (m, 4H, CH Ar my p + CH Fen 5)	3.84 (h, 1H, CHMeMe 1, $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$ ) 3.35 (h, 1H, CHMeMe 2, $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$ ) 1.35 (d, 3H, CHMeMe 1b, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ ) 1.31 (d, 3H, CHMeMe 2b, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ ) 1.19 (d, 3H, CHMeMe 1a, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ ) 1.07 (d, 3H, CHMeMe 2a, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$ )	3.18 (dd, 1H, CH syn alilo 1, $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$ , $^4J_{\text{HH}} = 2.6 \text{ Hz}$ ) 2.65 (d, 1H, CH anti alilo 1, $^3J_{\text{HH}} = 13.3 \text{ Hz}$ ) 1.60 (d, 1H, CH anti alilo 2, $^3J_{\text{HH}} = 12.8 \text{ Hz}$ ) 1.43 (d, 1H, CH syn alilo 2, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ )	5.91 (m, 1H, CH alilo)

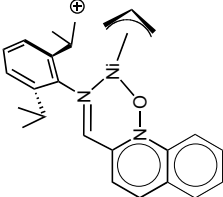
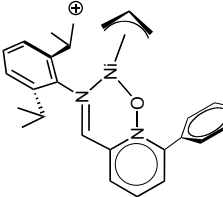
**Tabla 12.** RMN de  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  de los alilos de níquel **5a** y **5b**

RMN $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$					
	Anillo quelato	Arilo	Isopropilos	$\text{CH}_2\text{CH CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CH CH}_2$
 <p><b>5a</b> (75MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	158.0 (CHN) 149.5 ( $\text{C}_q$ Py 2) 141.6 (CH Py 6) 134.2 (CH Py 3) 133.3 (CH Py 4) 129.9 (CH Py 5)	138.4 ( $\text{C}_{ipso}$ Ar) 137.9 ( $\text{C}_q$ -CHMeMe) 137.7 ( $\text{C}_q$ -CHMeMe) 129.1 (CH Ar p) 124.8 (CH Ar m) 124.6 (CH Ar m)	29.1 (CHMeMe 2) 28.8 (CHMeMe 1) 25.1 (CHMeMe 1a) 24.4 (CHMeMe 2a) 22.8 (CHMeMe 2b) 22.7 (CHMeMe 1b)	64.9 ( $\text{CH}_2$ 1 Alilo) 57.4 ( $\text{CH}_2$ 2 Alilo)	119.2 (CH Alilo)
 <p><b>5b</b> (75MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	147.5 ( $\text{C}_q$ Py 2) 142.2 (CH Py 3) 133.6 (CH Py) 130.6 (CH Py) 129.1 (CH Py)	165.3 ( $\text{C}_q$ MeN) 142.1 ( $\text{C}_{ipso}$ Ar) 136.6 ( $\text{C}_q$ -CHMeMe) 136.3 ( $\text{C}_q$ -CHMeMe) 128.7 (CH Ar) 125.3 (CH Ar) 125.0 (CH Ar) 22.0 ( $\text{CH}_3$ )	29.4 (CHMeMe) 29.0 (CHMeMe) 23.9 (CHMeMe) 23.8 (CHMeMe) 23.7 (CHMeMe) 23.7 (CHMeMe)	62.6 ( $\text{CH}_2$ alilo) 57.5 ( $\text{CH}_2$ alilo)	117.9 (CH Alilo)

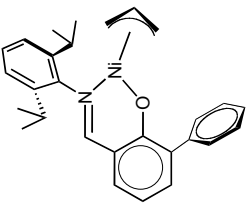
**Tabla 13.** RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los alilos de níquel **5c** y **5d**

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$					
	Anillo quelato	Alilo	Isopropilos	$\text{CH}_2\text{CH CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2$
 <b>5c</b> (75MHz; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K)	157.0 (CHN) 149.1 (Cq Py 2) 147.4 (Cq Py 4) 143.4 (CH Py 6) 128.4 (CH Py 3) 122.9 (CH Py 5)	139.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ar) 137.5 (2C, $\text{C}_q\text{-CHMeMe}$ ) 129.6 (CH Ar p) 124.9 (2C, CH Ar m)	30.0 (CHMeMe) 29.1 (CHMeMe) 24.8 (2C, CHMeMe 2) 22.8 (2C, CHMeMe 2)	67.2 ( $\text{CH}_2$ Alilo) 59.1 ( $\text{CH}_2$ Alilo)	121.2 (CH Alilo)
 <b>5d</b> (75MHz; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K)	162.6 (Cq-OMe Py 4) 158.2 (CHN) 149.6 (Cq Py 2) 142.2 (CH Py 6) 129.0 (CH Py 5) 116.4 (CH Py 3) 57.8 (OCH3)	138.9 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ar) 137.9 ( $\text{C}_q\text{-CHMeMe}$ ) 137.7 ( $\text{C}_q\text{-CHMeMe}$ ) 129.1 (CH Ar p) 124.8 (CH Ar m) 124.5 (CH Ar m)	29.1 (CHMeMe 1) 28.8 (CHMeMe 2) 25.2 (CHMeMe 1a) 24.5 (CHMeMe 2a) 22.8 (CHMeMe 1b) 22.7 (CHMeMe 2b)	64.1 ( $\text{CH}_2$ Alilo 1) 57.0 ( $\text{CH}_2$ Alilo 2)	118.6 (CH Alilo)

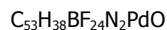
**Tabla 14.** RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los alilos de níquel **5e** y **5f**

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$					
	Anillo quelato	Arilo	Isopropilos	$\text{CH}_2\text{CH CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CH CH}_2$
 <p><b>5e</b> (75MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	158.7 (CHN) 149.7 (Cq Qui 2) 136.1 (Cq Qui 10) 133.2 (CH Qui 3) 132.7 (CH Qui 4) 131.2 (Cq Qui 5) 129.4 (CH Qui 6) 129.0 (CH Qui 7) 126.2 (CH Qui 8) 119.9 (CH Qui 9)	140.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ar) 138.0 ( $\text{C}_{\text{q}}$ -CHMeMe) 137.7 ( $\text{C}_{\text{q}}$ -CHMeMe) 129.4 (CH Ar p) 124.8 (CH Ar m) 124.6 (CH Ar m)	29.2 (CHMeMe 1) 29.9 (CHMeMe 2) 25.2 (CHMeMe 1b) 24.5 (CHMeMe 2b) 22.9 (CHMeMe 1a) 22.8 (CHMeMe 2a)	65.5 ( $\text{CH}_2$ Alilo 1) 57.8 ( $\text{CH}_2$ Alilo 2)	119.8 (CH Alilo)
 <p><b>5f</b> (75MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	158.8 (CHN) 152.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ph) 150.1 (Cq Py 6) 149.1 (Cq Py 2) 133.6 (CH Ph m) 132.9 (CH Ph m) 132.1 (CH Ph o) 132.0 (CH Ph o) 129.7 (2C, CH Ar p y Ph p) 129.1 (3C, CH Py 3, 4, 5)	138.7 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ar) 138.0 ( $\text{C}_{\text{q}}$ -CHMeMe) 137.8 ( $\text{C}_{\text{q}}$ -CHMeMe) 129.7 (2C, CH Ar p y Ph p) 124.8 (CH Ar m) 124.6 (CH Ar m)	29.1 (CHMeMe 1) 28.9 (CHMeMe 2) 25.3 (CHMeMe 1b) 24.5 (CHMeMe 2b) 22.9 (CHMeMe 1a) 22.8 (CHMeMe 2a)	64.1 ( $\text{CH}_2$ Alilo 1) 56.8 ( $\text{CH}_2$ Alilo 2)	118.9 (CH Alilo)

**Tabla 15.** RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del alilo de níquel **5h**

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$					
	Anillo quelato	Alilo	Isopropilos	$\text{CH}_2\text{CH CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CH CH}_2$
 <p><b>5h</b> (100MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	165.2 (CHN) 164.6 ( $\text{C}_q\text{O}$ ) 152.3 ( $\text{C}_q$ Fen 2) 140.2 ( $\text{C}_q$ Fen 6) 134.9 (CH Fen 3) 134.1 ( $\text{C}_{ipso}$ Ph) 133.8 (CH Fen 5) 129.8 (2C, CH Ph <i>m</i> ) 126.3 (CH Ph <i>o</i> ) 126.10 (CH Ph <i>o</i> )	139.7 ( $\text{C}_q\text{-CHMeMe}$ ) 139.0 ( $\text{C}_q\text{-CHMeMe}$ ) 123.4 (CH Ar <i>m</i> ) 123.1 (CH Ar <i>m</i> ) 119.2 ( $\text{C}_{ipso}$ Ar) 114.6 (CH Ar <i>p</i> )	28.2 (CHMeMe 1) 27.8 (CHMeMe 2) 24.9 (CHMeMe 1b) 24.2 (CHMeMe 2b) 22.6 (CHMeMe 1a) 22.5 (CHMeMe 2a)	59.6 ( $\text{CH}_2$ alilo 1) 49.5 ( $\text{CH}_2$ alilo 2)	112.0 (CH Alilo)

## 8.2. alilos de paladio

**6a**

Peso molecular: 1293,17 g/mol

**Análisis elemental**

Calculado: C 49,26; H 2,96; N 2,16

Obtenido: C 49,71; H 2,97; N 2,17

<sup>1</sup>H-RMN Tabla 16 y 7

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN Tabla 18 y 7

I.R.: (Nujol,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>) 2725, 1635, 1612, 1356, 1278, 1162, 1125, 947

UV/Vis.: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C = 10<sup>-4</sup> M;  $\lambda$  = nm ( $\epsilon$  = . 10<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> . L . cm<sup>-1</sup>)) 359 (0,488); 315 (0,655); 266 (2,55)

**Espectro de Masas** (ESI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + MeOH) m/z : 429,1 [M]<sup>+</sup>; 863 [M]<sup>-</sup>

**Rayos X.**: Fig. 15; Pag. 119

**6c**

Peso molecular: 1339,16 g/mol

**Análisis elemental**

Calculado: C 47,57; H 2,86; N 3,14

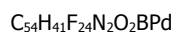
Obtenido: C 47,52; H 2,82; N 3,18

<sup>1</sup>H-RMN Tabla 16 y 7

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN Tabla 18 y 7

I.R.: (Nujol,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>) 1791; 1630; 1612; 1581; 1541; 1278; 1121; 967; 933; 887; 839; 796; 744; 714

UV/Vis.: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C = 10<sup>-4</sup> M;  $\lambda$  = nm ( $\epsilon$  = 10<sup>4</sup> mol<sup>-1</sup> . L . cm<sup>-1</sup>)) 341 (0,63); 293 (0,93); 258 (1,66)

**6d**

Peso molecular: 1324,19 g/mol

**Análisis elemental**

Calculado: C 49,02; H 3,12; N 2,11

Obtenido: C 48,52; H 3,45; N 2,06

<sup>1</sup>H-RMN Tabla 16 y 7

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN Tabla 18 y 7

I.R.: (Nujol,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>) 1881; 1786; 1619; 1561; 1315; 1277; 1122; 1027; 932; 887; 853; 839; 745

UV/Vis.: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C = 10<sup>-4</sup> M;  $\lambda$  = nm ( $\epsilon$  = 10<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> . L . cm<sup>-1</sup>)) 380 (0,31); 268 (1,70)

**Espectro de Masas** (ESI; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + MeOH) m/z = 459,1 [M]<sup>+</sup>; 863 [M]<sup>-</sup>

**6e**

$C_{57}H_{41}F_{24}N_2OBPd$

Peso molecular: 1343,15 g/mol

**Análisis elemental**

Calculado: C 50,97; H 3,07; N 2,08

Obtenido: C 50,40; H 2,88; N 1,94

$^1H$ -RMN *Tabla 17 y 7*

$^{13}C\{^1H\}$ -RMN *Tabla 19 y 7*

**I.R.:** (Nujol,  $\nu$   $cm^{-1}$ ) 1629; 1611; 1561; 1278; 1122; 965; 887; 839; 816; 802; 771; 744; 715

**UV/Vis.:** ( $CH_2Cl_2$ ,  $C = 10^{-4}$  M;  $\epsilon = 10^4$  mol $^{-1}$  . L .  $cm^{-1}$ ;  $\lambda = nm$ ): 399 (0,54); 347 (0,89); 287 (2,52)

**Espectro de Masas:** (ESI;  $CH_2Cl_2 + MeOH$ )  $m/z = 479,1$   $[M]^+$ ; 863  $[M]^+$

**6f**

$C_{59}H_{43}BF_{24}N_2PdO$

Peso molecular: 1369,19 g/mol

**Análisis elemental**

Calculado: C 51,76; H 3,17; N 2,05

Obtenido: C 52,17; H 2,97; N 2,06

$^1H$ -RMN *Tabla 17 y 7*

$^{13}C\{^1H\}$ -RMN *Tabla 19 y 7*

**I.R.:** (Nujol,  $\nu$   $cm^{-1}$ ) 1612; 1610; 1419; 1356; 1275; 1206; 1196; 1145; 1128; 949; 890; 840; 802; 764; 715

**UV/Vis.:** ( $CH_2Cl_2$ ,  $C = 10^{-4}$  M;  $\lambda = nm$  ( $\epsilon = 10^4$  mol $^{-1}$  . L .  $cm^{-1}$ )): 374 (0,39); 290 (1,65)

**Espectro de Masas.:** (ESI;  $CH_2Cl_2 + MeOH$ )  $m/z = 505,1$   $[M]^+$ ; 863  $[M]^+$

**Rayos X:** Fig 15; Pag. 119

Tabla 16. RMN de  $^1\text{H}$  de los alilos de paladio **6a**, **6c** y **6d**

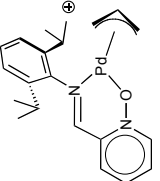
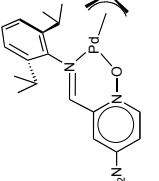
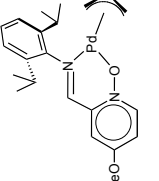
RMN $^1\text{H}$					
	Anillo quelato	Arilo	Isopropilos	$\text{CH}_2\text{CH CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2$
 <b>6a</b> (500MHz; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K)	8.27 (s, 1H, CHN) 8.65 (d, 1H, CH Py 6, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 7.86 (t, 1H, CH Py 5, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 7.79 (t, 1H, CH Py 4) 7.76 (d, 1H, CH Py 3)	7.36 (t, 1H, CH Ar p, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz) 7.33 (d, 1H CH Ar o, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz) 7.30 (d, 1H, CH Ar o, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz)	3.26 (h, 1H, CHMeMe 1, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 3.00 (h, 1H, CHMeMe 2, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 1.35 (d, 3H, CHMeMe 1b, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz) 1.27 (d, 3H, CHMeMe 2b, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz); 1.19 (d, 3H, CHMeMe 1a, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 1.12 (d, 3H, CHMeMe 2a, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz)	4.20 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo syn 1, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz) 3.30 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo anti 1, $^3J_{\text{HH}} = 12.5$ Hz) 2.93 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo syn 2, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz) 2.83 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo anti 2, $^3J_{\text{HH}} = 12.0$ Hz)	5.75 (m, 1H, CH Alilo)
 <b>6c</b> (500MHz; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K)	8.43 (s, 1H, CHN) 8.85 (d, 1H, CH Py 6) 8.68 (d, 1H, CH Py 3) 8.57 (t, 1H, CH Py 5)	7.42 (t, 1H, CH Ar p, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz) 7.36 (d, 2H CH Ar o, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz)	3.05 (h, 2H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 1.33 (d, 6H, CHMeMe 1, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 1.21 (d, 6H, CHMeMe 2, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz)	4.36 (da, 1H, $\text{CH}_2$ alilo anti 1) 4.11 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo syn 1, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz) 3.45 (da, 1H, $\text{CH}_2$ alilo syn 2) 3.05 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo anti 2, $^3J_{\text{HH}} = 12.0$ Hz)	5.85 (m, 1H, CH Alilo)
 <b>6d</b> (500MHz; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K)	8.16 (s, 1H, CHN) 8.52 (d, 1H, CH Py 6, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz) 7.31 (m, 4H, CH Py 5 + CH Ar) 7.21 (s, 1H, CH Py 3) 3.98 (s, 3H, OMe)	7.31 (m, 4H, CH Py 5 + CH Ar)	3.27 (h, 1H, CHMeMe 1, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 2.98 (h, 1H, CHMeMe 2, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 1.37 (d, 3H, CHMeMe 1a, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz) 1.26 (d, 3H, CHMeMe 2a, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz) 1.19 (d, 3H, CHMeMe 1b, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz) 1.14 (d, 3H, CHMeMe 2b, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz)	4.12 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo syn 1) 3.22 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo anti 1, $^3J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz) 2.87 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo syn 2, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz) 2.77 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo anti 2, $^3J_{\text{HH}} = 12.1$ Hz)	5.69 (m, 1H, CH Alilo)



Tabla 17. RMN de  $^1\text{H}$  de los alilos de paladio **6e** y **6f**

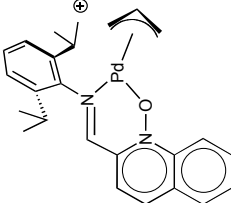
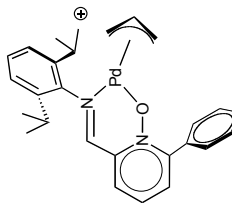
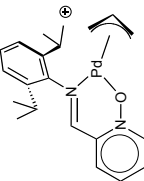
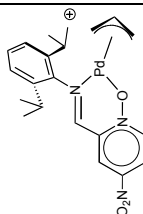
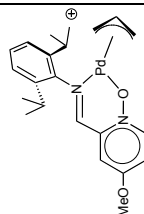
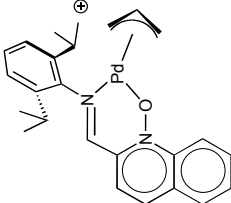
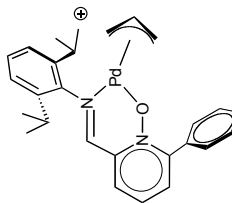
RMN $^1\text{H}$					
	Anillo quelato	Arilo	Isopropilos	$\text{CH}_2\text{CH CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2$
 <p><b>6e</b> (500MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	8.80 (d, 1H, CH Qui 9, $^3J_{\text{HH}} = 9.0\text{ Hz}$ ) 8.40 (s, 1H, CHN) 8.33 (d, 1H, CH Qui 4, $^3J_{\text{HH}} = 8.5\text{ Hz}$ ) 8.11 (d, 1H, CH Qui 6, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$ ) 8.09 (t, 1H, CH Qui 8, $^3J_{\text{HH}} = 9.0\text{ Hz}$ ) 7.98 (t, 1H, CH Qui 7, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$ ) 7.66 (d, 1H, CH Qui 3, $^3J_{\text{HH}} = 8.5\text{ Hz}$ )	7.37 (t, 1H, CH Ar $p$ , $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$ ) 7.32 (d, 1H, CH Ar $m$ , $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$ ) 7.30 (d, 1H, CH Ar $m$ , $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$ )	3.30 (m, 1H, <i>CHMeMe</i> 1) 3.04 (m, 1H, <i>CHMeMe</i> 2) 1.35 (d, 3H, <i>CHMeMe</i> 1b, $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$ ) 1.27 (d, 3H, <i>CHMeMe</i> 2b, $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$ ) 1.20 (d, 3H, <i>CHMeMe</i> 1a, $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$ ) 1.15 (d, 3H, <i>CHMeMe</i> 2a, $^3J_{\text{HH}} = 7.0\text{ Hz}$ )	4.36 (d, 1H, $\text{CH}_2$ Alilo syn 1, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$ ) 3.42 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo anti 1, $^3J_{\text{HH}} = 11.5\text{ Hz}$ ) 2.99 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo syn 2, $^3J_{\text{HH}} = 6.5\text{ Hz}$ ) 2.88 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo anti 2, $^3J_{\text{HH}} = 12.0\text{ Hz}$ )	5.81 (m, 1H, CH alilo)
 <p><b>6f</b> (500MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	7.94 (1H, CH Py 3) 7.93 (1H, CH Py 5) 7.75 (m, 2H, CH Ph) 7.73 (1H, CH Py 4) 7.61 (m, 3H, Ph)	8.29 (s, 1H, CHN) 7.35 (t, 1H, Ar $p$ , $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$ ) 7.30 (d, 1H, Ar $m$ , $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$ ) 7.28 (d, 1H, Ar $m$ , $^3J_{\text{HH}} = 8.0\text{ Hz}$ )	3.29 (m, 1H, <i>CHMeMe</i> 1) 3.01 (m, 1H, <i>CHMeMe</i> 2) 1.33 (d, 3H, <i>CHMeMe</i> 1a, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ ) 1.25 (d, 3H, <i>CHMeMe</i> 2a, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ ) 1.21 (d, 3H, <i>CHMeMe</i> 1b, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ ) 1.15 (d, 3H, <i>CHMeMe</i> 2b, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$ )	4.05 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo syn 1, $^3J_{\text{HH}} = 5.0\text{ Hz}$ ) 3.19 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo anti 1, $^3J_{\text{HH}} = 12.5\text{ Hz}$ ) 2.96 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo syn 2, $^3J_{\text{HH}} = 6.5\text{ Hz}$ ) 2.77 (d, 1H, $\text{CH}_2$ alilo anti 2, $^3J_{\text{HH}} = 12.0\text{ Hz}$ )	5.67 (m, 1H, CH alilo)

Tabla 18. RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los alilos de paladio **6a**, **6c** y **6d**

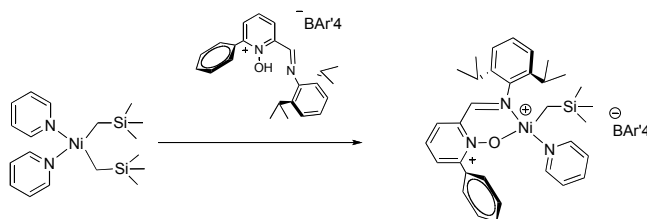
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$					
	Anillo quelato	Arilo	Isopropilos	$\text{CH}_2\text{CH CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CH CH}_2$
 <p><b>6a</b> (75MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	158.8 (CHN) 149.4 ( $\text{C}_q$ Py 2) 142.1 (CH Py 6) 135.3 (CH Py 5) 132.9 (CH Py 4) 130.8 (CH Py 3)	139.6 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ar) 137.8 ( $\text{C}_q$ -CHMeMe) 137.6 ( $\text{C}_q$ -CHMeMe) 129.0 (CH Ar p) 124.7 (2C, CH Ar m)	29.0 (CHMeMe 1) 28.6 (CHMeMe 2) 24.9 (CHMeMe 1b) 24.4 (CHMeMe 2b) 22.8 (2C, CHMeMe 1y2 a)	64.6 ( $\text{CH}_2$ Alilo 1) 61.2 ( $\text{CH}_2$ Alilo 2)	119.0 (CH alilo)
 <p><b>6c</b> (75MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	157.7 (CHN) 149.6 ( $\text{C}_q$ Py 2) 144.4 (CH Py 6) 129.3 (CH Py 5) 126.7 (CH Py 3) 126.4 ( $\text{C}_q$ $\text{NO}_2$ )	137.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ar) 130.3 ( $\text{C}_q$ -CHMeMe) 129.5 ( $\text{C}_q$ -CHMeMe) 124.8 (2C, CH Ar m) 123.1 (CH Ar p)	28.9 (2C, CHMeMe) 24.7 (2C, CHMeMe) 22.9 (2C, CHMeMe)	63.1 ( $\text{CH}_2$ Alilo)	119.5 (CH alilo)
 <p><b>6d</b> (75MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	162.2 ( $\text{C}_q$ -OMe) 158.5 (CHN) 149.4 ( $\text{C}_q$ Py 2) 143.0 (CH Py 6) 128.6 (CH Py 5) 119.6 (CH Py 3) 57.5 (OMe)	139.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ar) 137.4 ( $\text{C}_q$ -CHMeMe) 137.2 ( $\text{C}_q$ -CHMeMe) 124.3 (CH Ar m) 124.2 (CH Ar m) 115.7 (CH Ar p)	28.6 (CHMeMe 1) 28.3 (CHMeMe 2) 24.6 (CHMeMe 1b) 24.1 (CHMeMe 2b) 22.5 (2C, CHMeMe 1a y 1b)	63.2 ( $\text{CH}_2$ Alilo 1) 60.8 ( $\text{CH}_2$ Alilo 2)	118.2 (CH alilo)

**Tabla 19.** RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los alilos de paladio **6e** y **6f**

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$					
	Anillo quelato	Alilo	Isopropilos	$\text{CH}_2\text{CH CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2$
 <p><b>6e</b> (75MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	159.3 (CHN) 149.3 ( $\text{C}_q$ Qui 2) 136.7 ( $\text{C}_q$ Qui 10) 132.6 (CH Qui 3) 132.5 (CH Qui 4) 131.2 ( $\text{C}_q$ Qui 5) 129.0 (CH Qui 8) 128.7 (CH Qui 6) 126.5 (CH Qui 7) 120.0 (CH Qui 9)	141.2 ( $\text{C}_{\text{ipso}}\text{Ar}$ ) 137.5 ( $\text{C}_q\text{-CHMeMe}$ ) 137.3 ( $\text{C}_q\text{-CHMeMe}$ ) 131.4 (CH Ar <i>p</i> ) 124.4 (CH Ar <i>m</i> ) 124.3 (CH Ar <i>m</i> )	28.7 (CHMeMe 1) 28.4 (CHMeMe 2) 24.6 (CHMeMe 1a) 24.1 (CHMeMe 2a) 22.5 (2C, CHMeMe 1 y 2 b)	64.5 ( $\text{CH}_2$ Alilo 1) 60.7 ( $\text{CH}_2$ Alilo 2)	118.7 (CH Alilo)
 <p><b>6f</b> (75MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	159.2 (CHN) 153.4 ( $\text{C}_q$ Py 6) 148.8 ( $\text{C}_q$ Py 2) 133.8 (CH Py 3) 132.4 (CH Py 5) 132.4 (CH Ph <i>m</i> ) 131.6 (CH Ph <i>m</i> ) 130.2 ( $\text{C}_{\text{ipso}}\text{Ph}$ ) 129.3 (2C, CH Ph <i>o</i> ) 128.8 (CH Ph <i>p</i> )	140.1 ( $\text{C}_{\text{ipso}}\text{Ar}$ ) 137.6 ( $\text{C}_q\text{-CHMeMe}$ ) 137.4 ( $\text{C}_q\text{-CHMeMe}$ ) 124.4 (CH Ar <i>m</i> ) 124.3 (CH Ar <i>m</i> )	28.7 (CHMeMe 1) 28.3 (CHMeMe 2) 24.5 (CHMeMe 1b) 24.1 (CHMeMe 2b) 22.6 (2C, CHMeMe 1a y 2a)	63.5 ( $\text{CH}_2$ Alilo 1) 60.3 ( $\text{CH}_2$ Alilo 2)	118.2 (CH Alilo)

## 9. Complejos alquílicos de níquel y paladio

### Síntesis del complejo 7f



A una disolución del dialquilo de  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Py}_2$ ,<sup>[90]</sup> (391 mg; 1 mmol) en éter dietílico (15 mL), se añade, a  $-80^\circ\text{C}$ , una disolución del ligando protonado previamente sintetizado por adición del ácido  $\text{H}(\text{OEt}_2)_2\text{BAR}'_4$  (1012 mg; 1 mmol) al ligando (358 mg; 1 mmol) en éter dietílico (15 mL). Se permite la mezcla alcanzar la temperatura ambiente y la disolución inicialmente roja adquiere un tono morado. La mezcla se agita 30 min a esta temperatura, se lleva a sequedad y el residuo se lava con hexano (2x15 mL) en frío. El producto cristaliza por difusión desde una mezcla de clorobenceno pentano.

$\text{C}_{65}\text{H}_{54}\text{BF}_{24}\text{N}_3\text{NiOSi}$

Peso molecular: 1446,69 g/mol

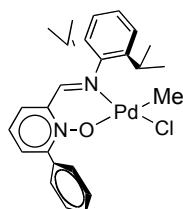
$^1\text{H-RMN}$  Tabla 20 y 7

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$  Tabla 21 y 7

**I.R.** (Nujol,  $\nu\text{ cm}^{-1}$ ): 2724, 1608, 1355, 1279, 1214, 1160, 1125, 1071, 930, 885, 839, 744, 698

**Rayos X.**: Fig. 18; Pag. 124

### Síntesis del complejo 8f



A una disolución de **2f** (291 mg; 0,5 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) se añade  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  (100  $\mu\text{L}$ ; 0,7 mmol) a temperatura ambiente. La mezcal se agita 8 horas a esta temperatura se filtra sobre celita y se lleva a sequedad. Finalmente el sólido amarillo anaranjado se lava con hexano (2x15 mL) y se seca a vacío (Rdto: 230 mg; 90%).

$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{ClN}_2\text{OPd}$

Peso molecular: 515,38 g/mol

Sólido amarillo

**Análisis elemental**

Calculado: C 58,26; H 5,67; N 5,44

Obtenido: C 58,80; H 5,70; N 5,23

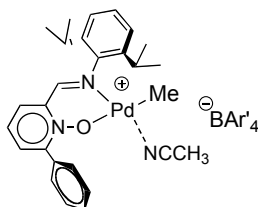
<sup>1</sup>H-RMN Tabla 22

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN Tabla 23

I.R. (Nujol,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 1613; 1311; 1262; 1213; 1161; 1092; 838; 762; 744; 695; 665

UV/Vis.: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C = 10<sup>-4</sup> M;  $\lambda$  = nm ( $\epsilon$  = 10<sup>4</sup> mol<sup>-1</sup>.L.cm<sup>-1</sup>)): 382 (0,11); 261 (0,55)

### Síntesis del complejo 9f



A una disolución del complejo de paladio **8f** (375 mg; 0,72 mmol) en acetonitrilo (15 mL) se añade gota a gota a temperatura ambiente la sal de tetraarilborato de plata (AgBAR'<sub>4</sub>; 700 mg; 0,72 mmol) en acetonitrilo (15 mL). La mezcla se agita una hora a esta temperatura, se filtra sobre Celite y se lleva a sequedad. El residuo aceitoso se lava con hexano en frío y se seca a vacío. El producto se obtiene como un sólido verde (Rdto: 950 mg; 95%).

C<sub>59</sub>H<sub>44</sub>BF<sub>24</sub>N<sub>3</sub>OPd

Peso molecular: 1384,19 g/mol

#### Análisis elemental

Calculado: C 51,19; H 3,20; N 3,04

Calculado para C<sub>59</sub>H<sub>44</sub>BF<sub>24</sub>N<sub>3</sub>OPd + 1/2 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>: C 52,17; H 3,60; N 2,94

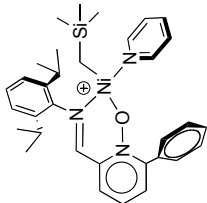
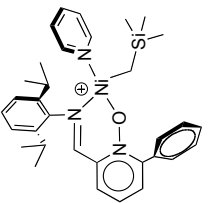
Obtenido: C 52,26; H 3,61; N 2,67

<sup>1</sup>H-RMN Tabla 22 y 7

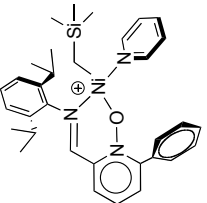
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN Tabla 23 y 7

I.R. (Nujol,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 2650; 1777; 1611; 1460; 1375; 1352; 1281; 1215; 1163; 1125; 889; 842; 767; 716

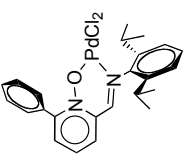
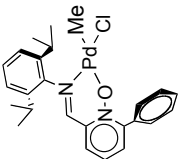
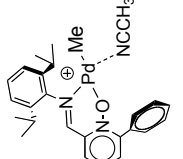
Tabla 20. RMN de  $^1\text{H}$  del alquilo de níquel **7f**

RMN $^1\text{H}$					
	Anillo quelato	Arilo	Isopropilos	$\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	Piridina
 <p><b>7f</b> isomero mayoritario (400MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	8.88 (d, 1H, CH PyNox, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz) 8.16 (s, 1H, CHN) 7.75 (1H, CH PyNox) 7.62 (dd, 1H, CH Ph m, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz,) 7.47 (dd, 1H, CH Ph m) 7.32 (t, 2H, CH Ph o) 7.29 (1H, CH PyNox) 7.24 (t, 1H, CH Ph p, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz)	7.36 (t, 1H, CH Ar p, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ ) 7.27 (d, 2H, CH Ar m, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz)	4.08 (h, 2H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 1.54 (d, 6H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz,) 1.22 (d, 6H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz,	0.06 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ) -0.34 (s, 9H, $\text{CH}_3\text{SiMe}_3$ )	8.41 (d, 2H, CH Py o, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz) 7.71 (t, 1H, CH Py p, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz) 7.05 (t, 2H, CH Py m, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz,)
 <p><b>7f</b> isomero minoritario (400MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	8.65 (2H, Ph m) 8.50 (1H, PyNox 3) 8.35 (1H, CHN) 7.5 (4H, Ph p, Ar m, Py p) 7.25 (2H, PyNox 4 y 5) 6.89 (2H, Ph m)	7.50 (4H, Ph p, Ar m, Py p) 6.95 (6H, Ar p, Py)	3.7 (h, 2H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz) 1.35 (d, 6H, CHMeMe b) 1.12 (d, 6H, CHMeMe a)	-0.21 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ) -0.57 (s, 9H, $\text{CH}_3\text{SiMe}_3$ )	7.5 (4H, Ph p, Ar m, Py p) 6.95 (6H, Ar p, Py)

**Tabla 21.** RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del alquilo de níquel **7f** (isomero mayoritario)

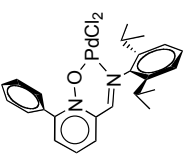
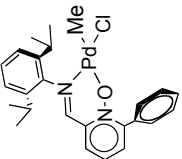
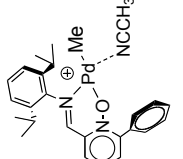
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$					
	Anillo quelato	Arilo	Isopropilos	$\text{CH}_2\text{SiMe}_3$	Piridina
 <p><b>7f</b> isomero mayoritario (100MHz; <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>; 298K)</p>	159.0 (CHN) 151.7 (2C, CH Ph m) 151.4 (CH PyNox) 148.5 ( $\text{C}_q$ PyNox 6) 139.6 (2C, $\text{C}_{ipso}$ Ph) 131.9 (CH PyNox) 131.7 (CH PyNox) 131.0 (CH Ph p) 124.6 (2C, CH Ph o)	139.6 (2C, $\text{C}_{ipso}$ Ar) 138.7 (2C, $\text{C}_q$ -CHMeMe) 131.0 (CH Ar p) 125.0 (2C, CH Ar o)	29.2 (2C, CHMeMe) 25.2 (2C, CHMeMe b) 23.0 (2C, CHMeMe a)	1.4 ( $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ) 0.6 (3C, $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ )	147.8 ( $\text{C}_q$ Py 2) 129.1 (2C, CH Py) 129.0 (2C, CH Py) 126.0 (Py p)

**Tabla 22.** RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos de paladio **2f**, **8f** y **9f**

RMN $^1\text{H}$					
	Anillo quelato	fenilo	Arilo	Isopropilos	Pd-L
 <b>2f</b> (400MHz; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K)	7.98 (t, 1H, CH Py 4, $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$ ) 7.93 (dd, 1H, CH Py 5, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$ , $^4J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Hz}$ ) 7.89 (s, 1H, CHN) 7.74 (dd, 1H, CH Py 3, $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$ , $^4J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Hz}$ )	8.06 (dd, 2H, CH Ph o, $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$ , $^4J_{\text{HH}} = 4.0 \text{ Hz}$ ) 7.59 (m, 3H, CH Ph m y p)	7.34 (1H, CH Ar p) 7.22 (2H, CH Ar m)	3.53 (h, 2H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$ ) 1.50 (d, 6H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$ ) 1.19 (d, 6H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$ )	-
 <b>8f</b> (500MHz; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K)	8.19 (s, 1H, CHN) 7.82 (dd, 1H, CH Py 3, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$ , $^4J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Hz}$ ) 7.69 (t, 1H, CH Py 4, $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$ ) 7.52 (dd, 1H, CH Py 5, $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$ , $^4J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Hz}$ )	8.08 (m, 2H, CH Ph m) 7.56 (m, 3H, CH Ph o y p)	7.31 (t, 1H, CH Ar p, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ ) 7.25 (d, 2H, CH Ar m, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ )	3.53 (h, 2H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$ ) 1.39 (d, 6H, CHMeMe b) 1.19 (d, 6H, CHMeMe a)	0.32 (s, 3H, Me)* *2D NOESY: NOE con CHMeMe
 <b>9f</b> (400 MHz; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K)	8.23 (s, 1H, CHN) 7.89 (dd, 1H, CH Py 3, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$ , $^4J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$ ) 7.83 (t, 1H, CH Py 4, $^3J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$ ) 7.68 (dd, 1H, CH Py 5, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$ , $^4J_{\text{HH}} = 2.0 \text{ Hz}$ )	7.77 (d, 2H, CH Ph o, $^3J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$ ) 7.59 (t, 1H, CH Ph p) 7.54 (d, 2H, CH Ph m)	7.37 (t, 1H, CH Ar p, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$ ) 7.28 (d, 2H, CH Ar m, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$ )	3.23 (h, 2H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$ ) 1.34 (d, 6H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ) 1.16 (d, 6H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ )	2.22 (s, 3H, NCCH <sub>3</sub> ) 0.40 (s, 3H, Me)



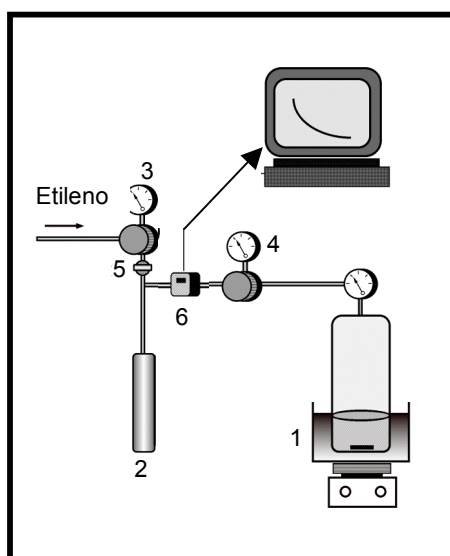
**Tabla 23.** RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos de paladio **2f**, **8f** y **9f**

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$					
	Anillo quelato	fenilo	Arilo	Isopropilos	Pd-L
 <b>2f</b> (100MHz; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K)	156.8 (CHN) 145.4 ( $\text{C}_q$ Py 2) 142.0 ( $\text{C}_q$ Py 6) 132.5 (CH Py 4) 132.1 (CH Py 3) 131.8 (CH Py 5)	153.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ph) 133.7 (CH Ph <i>p</i> ) 130.6 (2C, CH Ph <i>o</i> ) 128.6 (2C, CH Ph <i>m</i> )	140.4 (2C, $\text{C}_q$ -CHMeMe) 129.1 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ar) 128.6 (CH Ar <i>p</i> ) 123.6 (2C, CH Ar <i>o</i> )	29.0 (2C, CHMeMe) 24.3 (2C, CHMeMe) 23.1 (2C, CHMeMe)	-
 <b>8f</b> (75MHz; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K)	158.3 (CHN) 146.3 ( $\text{C}_q$ Py 2) 142.0 ( $\text{C}_q$ Py 6) 131.7 (CH Py 4) 131.3 (CH Py 3) 131.0 (CH Py 5)	152.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ph) 133.2 (CH Ph <i>p</i> ) 130.3 (2C, CH Ph <i>o</i> ) 123.8 (2C, CH Ph <i>m</i> )	139.5 (2C, $\text{C}_q$ -CHMeMe) 130.1 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ar) 129.4 (2C, CH Ar <i>m</i> ) 128.3 (CH Ar <i>p</i> )	28.0 (2C, CHMeMe) 24.6 (2C, CHMeMe a) 22.6 (2C, CHMeMe b)	-5.1 ( $\text{CH}_3$ )
 <b>9f</b> (100 MHz; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K)	160.5 (CHN) 152.3 ( $\text{C}_q$ Py 6) 145.0 ( $\text{C}_q$ Py 2) 133.6 (CH Py 5) 132.2 (CH Py 3)	131.3 (CH Ph <i>m</i> ) 131.2 (CH Ph <i>m</i> ) 130.4 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ph) 129.5 (CH Ph <i>p</i> ) 128.4 (2C, CH Ph <i>o</i> )	140.1 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ar) 139.2 (2C, $\text{C}_q$ -CHMeMe) 128.9 (CH Ar <i>p</i> ) 124.2 (2C, CH Ar <i>o</i> )	28.3 (2C, CHMeMe) 24.5 (2C, CHMeMe) 22.3 (2C, CHMeMe)	120.8 ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 3.1 ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 0.8 ( $\text{CH}_3$ )

## 10. Protocolo de las reacciones de polimerización y de copolimerización.

### 10.1. Procedimiento general para las reacciones de polimerización en reactor de vidrio.

Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en un reactor de paredes de vidrio "Fischer Porter", con agitación magnética, empleando 100mL de tolueno como disolvente, bajo una presión entre 2 y 10 bares de etileno y temperaturas entre 20 y 50°C. Se empleó el dispositivo que se muestra en la figura 1, que permite mantener la presión constante y, al mismo tiempo, determinar de manera continua el consumo de monómero. Además del reactor, este dispositivo consta de un baño termostatzado (1), una botella de acero inoxidable o pulmón (2), dos manorreductores (3 y 4) una válvula (5) y un transductor electrónico (6) que mide la presión en el pulmón y envía el dato a un ordenador.



**Figura 1.** Representación del dispositivo experimental empleado para realizar las reacciones de polimerización

Antes de comenzar la reacción, se carga el pulmón con etileno, y se selecciona la presión de trabajo por medio del manorreductor 3. Por otro lado, se carga el reactor con el disolvente y se añade el catalizador. A continuación, se introduce en el baño termostatzado 1, se activa la agitación magnética y se conecta al sistema. Tras purgar toda la línea de conexión con etileno, se carga el reactor a la presión de trabajo. La atmósfera inicial de

nitrógeno se elimina mediante varios ciclos de presurización - despresurización con etileno. Hecho esto, se cierra el sistema por medio de la válvula **5**, y se introduce el cocatalizador (en disolución o puro) en el reactor a través de un septum. A partir de este momento, comienza el consumo de etileno.

El manorreductor **4** mantiene la presión constante en el reactor, compensándola con el gas que deja pasar desde el pulmón (**2**). La caída de presión del pulmón (registrada en el ordenador) permite conocer el consumo de etileno, el cual se estima por medio de la ecuación de estado de los gases perfectos. Después del tiempo requerido, la reacción se termina por la adición de una disolución de metanol acidificada con un poco de ácido clorhídrico ("quench"). A continuación, se despresuriza el reactor y los polímeros se precipitan en una disolución de metanol. Tras unas horas agitando, la suspensión se filtra y los polímeros se secan primero a vacío y después en la estufa a 100°C, hasta peso constante.

A continuación los polímeros obtenidos se caracterizaron mediante RMN de protón y de carbono, por GPC y finalmente por DSC. En el caso de que la reacción de polimerización llevara a la formación de oligómeros, una muestra de la disolución se analiza por cromatografía de gases para caracterizar la fracción de oligómeros ligeros y el resto de la disolución se vierte en metanol acidificado a fin de precipitar los oligómeros de más alto peso molecular o se llevaba a sequedad.

#### 10.2. Procedimiento específico a las copolimerizaciones con monomero polar

Las reacciones de copolimerización se llevan a cabo de la misma manera que las de homopolimerización, siguiendo un protocolo similar al descrito anteriormente, que varía en algunos puntos que se detallan a continuación:

El comonómero polar se añade entre 1 y 3 minutos después de haber introducido el cocatalizador y que la reacción de homopolimerización haya empezado.

Después del tiempo requerido, la reacción no se para por un "quench" pero el disolvente se evapora, y los polímeros se extraen con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . El disolvente se evapora en el rotavapor y el polímero sólido se lava con metanol, se filtra y finalmente se seca a vacío. En los casos en los que la cantidad de polímero obtenido lo permite, este se redissuelve en diclorometano y se reprecipita en THF para comprobar la homogeneidad del producto. El IR y la RMN confirman que el producto no se altera por este procedimiento.

### 10.3. Procedimiento para las polimerizaciones en reactor de alta presión.

Las reacciones llevadas a cabo a alta presión ( $> 10$  bar) se llevaron a cabo en un reactor de acero "Parr". Este reactor se utilizó con los catalizadores monocomponentes de tipo alílo, que no necesitan la adición de un cocatalizador para arrancar la polimerización. Por lo tanto, la adición de todos los reactivos se hace bajo argón antes de cerrar el reactor. Una vez el reactor a la temperatura de trabajo, este se presuriza y en seguida empieza la reacción. Debido a la dilución del gas en el disolvente mientras transcurre la reacción, la caída de presión registrada no refleja el consumo de etileno del catalizador. Por lo tanto, la actividad se estima en base al peso del polímero. Los polímeros obtenidos se caracterizan por los métodos descritos anteriormente (Véase epígrafe 10.1).

## V. Bibliografía

- [1] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1169.
- [2] M. S. W. Chan, L. Deng, T. Ziegler, *Organometallics*, **2000**, *19*, 2741; A. Michalak, T. Ziegler, *Organometallics*, **2003**, *22*, 2069.
- [3] Ingo Brassat, W. Keim, S. Killat, M. Mothrath, P. Mastorilli, C. F. Nobile, G. P. Suranna, *J. Mol. Catal. A.*, **2000**, *157*, 41.
- [4] W. Keim, R. P. Schulz, *J. Mol. Catal. A*, **1994**, *92*, 21.
- [5] F. A. Hicks, M. Brookhart, *Organometallics*, **2001**, *20*, 3217.
- [6] A. Albini, S. Pietra, *Heterocyclic N-Oxides*, CRC Press, Florida, **1991**.
- [7] A. R. Katritzky, A. F. Pozharskii, *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, 2 ed., Pergamon, Amsterdam, **2000**.
- [8] A. R. Katritzky, J. M. Lagowski, *Chemistry of the Heterocyclic N oxides*, Academic Press, London, **1971**.
- [9] N. M. Karayannis, L. L. Pytlewski, C. M. Mikulski, *Coord. Chem. Rev.*, **1973**, *11*, 93.
- [10] R. G. Garvey, J. H. Nelson, R. O. Ragsdale, *Coord. Chem. Rev.*, **1968**, *3*, 375.
- [11] a) A. N. Sharpe, S. Walker, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4522; b) R. D. Brown, F. R. Burden, W. Garland, *Chem. Phys. Lett.*, **1970**, *7*, 461.
- [12] A. R. Katritzky, E. W. Randall, L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1769.
- [13] E. P. Linton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, *62*, 1945.
- [14] H. Shindo, *Chem. Pharm. Bull.*, **1958**, *6*, 117
- [15] a) K. A. Jorgensen, *Chemical Physics*, **1987**, *114*, 443; b) W. Paudler, M. Jovanovic, *Heterocycles*, **1982**, *19*, 93.
- [16] J. F. Chiang, J. J. Song, *J. Mol. Struct.*, **1982**, *96*, 151.
- [17] P. M. Woyciesjes, N. Janes, S. Ganapathy, Y. Hiyama, T. L. Brown, E. Oldfield, *Magn. Reson. Chem.*, **1985**, *23*, 315.
- [18] C. W. Bird, *Tetrahedron*, **1986**, *42*, 89.
- [19] a) J. F. Chiang, *J. Chem. Phys.*, **1974**, *61*, 1280; b) D. Ulku, B. P. Huddle, J. C. Morrow, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1971**, *27*, 432.
- [20] a) J. Cymerman Craig, K. K. Purushothaman, *J. Org. Chem.*, **1970**, *35*, 1721; b) L. A. Paquette, en *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 2, Wiley, Chichester, **1995**, p. 1192.
- [21] Aldrich, en *Technical Bulletin*, Vol. 116, **1996**.
- [22] R. F. Evans, M. V. Hammers, H. J. D. Hertog, *Recueil*, **1959**, *78*, 408
- [23] A. Thellend, P. Battioni, W. Sanderson, D. Mansuy, *Synthesis*, **1997**, 1387.
- [24] C. Copéret, H. Adolfsson, T.-A. V. Khuong, A. K. Yudin, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 1740
- [25] C. Uncuta, M. Teodor, V. Cfirnpeanu, A. Petride, M. G. Danili, M. Pltvei, A. T. Balaban, *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 9747

- [26] Valores de pKa en agua tomados de la lista compilada por W.P. Jencks, F. H. Westheimer: [http://research.chem.psu.edu/brpgroup/pka\\_compilation.pdf](http://research.chem.psu.edu/brpgroup/pka_compilation.pdf)
- [27] E. Ochiai, K. Arima, M. Ishikawa, *Yakugaku Zasshi*, **1943**, 63, 79.
- [28] F. Trécourt, B. Gervais, O. Mongin, C. L. Gal, F. Mongin, G. Quéguiner, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 2892
- [29] L. C. Campeau, S. Rousseaux, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 18020.
- [30] G. A. Molander, B. Biolatto, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 4302.
- [31] M. Orchin, P. J. Schmidt, *Coord. Chem. Rev.*, **1968**, 3, 345.
- [32] J.-T. Hung, S. Kumaresan, L.-C. Lin, Y.-S. Wen, L.-K. Liu, K.-L. Lu, J. R. Hwu, *Organometallics*, **1996**, 15, 5605.
- [33] L.-s. Lee, H.-j. Ou, H.-l. Hsu, *Fluid Phase Equilibria*, **2005**, 231, 221.
- [34] W.-F. Liaw, J.-H. Lee, H.-B. Gau, C.-H. Chen, S.-J. Jung, C.-H. Hung, W.-Y. Chen, C.-H. Hu, G.-H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 168.
- [35] a) S. S. Basson, J. G. Leipoldt, A. Roodt, H. Preston, *Acta Crystallogr., Sect. C.*, **1991**, 47, 1961; b) X.-L. Zhao, L.-P. Zhang, T. C. W. Mak, *Dalton Trans.*, **2006**, 3141.
- [36] M. Theron, W. Purcell, S. S. Basson, *Acta Crystallogr., Sect. C.*, **1996**, 52, 336.
- [37] W. A. Herrmann, J. D. G. Correia, M. U. Rauch, G. R. J. Artus, F. E. Kuhn, *J. Mol. Catal. Sect. A*, **1997**, 118, 33.
- [38] R. Fandos, M. D. Walter, *Acta Crystallogr. Sect. E*, **2006**, 62, m264.
- [39] a) J. Cámpora, M. L. Reyes, T. Hackl, A. Monge, C. Ruiz, *Organometallics*, **2000**, 19, 2950; b) J. Cámpora, M. L. Reyes, K. Mereiter, *Organometallics*, **2002**, 21, 2014.
- [40] Cambridge Crystallographic Database V 5.20, Jan. 2007
- [41] Y. Lee, J.-J. Huang, Y.-J. Chen, K.-J. Lin, G.-H. Lee, S.-M. Peng, J. R. Hwu, K.-L. Lu, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 441.
- [42] R. J. Anderson, P. H. Hagback, P. J. Steel, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 284, 273.
- [43] a) P. Baran, M. Koman, D. Valigura, J. Mrozinski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 1385; b) B.-Q. Ma, H.-L. Sun, S. Gao, *Chem. Commun.*, **2005**, 2336.
- [44] L. Weisheng, Z. Ying, T. Minyu, *J. Coord. Chem.*, **1991**, 24, 107.
- [45] K. Ito, T. Nagata, K. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6331.
- [46] O. Bortolini, S. Campestri, F. D. Furia, G. Modena, G. Valle, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 5467.
- [47] L. L. Wen, D. B. Dang, C. Y. Duan, Y. Z. Li, Z. F. Tian, Q. J. Meng, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 7161.
- [48] a) M. Antolovich, D. J. Phillips, A. D. Rae, *Chem. Commun.*, **1984**, 582; b) R. C. Scarrow, P. E. Riley, K. Abu-Dari, D. L. White, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 954.
- [49] a) R.-G. Xiong, B.-L. Song, X.-Z. You, T. C. W. Mak, Z.-Y. Zhou, *Polyhedron*, **1996**, 15, 991; b) B. L. Barnett, H. C. Kretschmar, F. A. Hartman, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 1834; c) H. Liang, Z.-F. Chen, R.-X. Hu, Q. Yu, Z.-Y. Zhou, X.-G. Zhou, *Transition Met. Chem.*, **2002**, 27, 102; d) W. Tsagkalidis, D. Rodewald, D. Rehder, V. Vergopoulos, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 219, 213; e) E. W. Hansen, R. Blom, O. M. Bade, *Polymer*, **1997**, 38, 4295; f) V. Manivannan, S. Dutta, P. Basu, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 769.

- [50] X. Chen, Y. Hu, D. Wu, L. Weng, B. Kang, *Polyhedron*, **1991**, *10*, 2651.
- [51] T. S. Lobana, S. Paul, A. Castineiras, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1999**, 1819.
- [52] a) E. S. Raper, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, *153*, 199; b) E. S. Raper, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *129*, 91; c) E. S. Raper, *Coord. Chem. Rev.*, **1985**, *61*, 115; d) T. S. Lobana, P. K. Bhatia, *J. Sci. Ind. Res.*, **1980**, *48*, 494.
- [53] M. Faimali, K. Sepcic, T. Turk, S. Geraci, *Biofouling*, **2003**, *19*, 47
- [54] G. C. Chiumia, D. C. Craig, I. J. Phillips, D. J. Phillips, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, *209*, 213.
- [55] K. Nienkemper, V. V. Kotov, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, *2006*, 366.
- [56] S. Gou, X. You, K. Yu, J. Lu, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 1883.
- [57] I. Binyamin, S. Pailloux, E. N. Duesler, B. M. Rapko, R. T. Paine, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 5886.
- [58] H.-J. Zhang, G. Li, L. Yan, R.-D. Yang, *Journal of Luminescence*, **2007**, *127* 316.
- [59] a) G. C. Chiumia, D. J. Phillips, A. David Rae, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *238*, 197; b) M. Gembicky, P. Baran, R. Boca, H. Fuess, I. Svoboda, M. Valko, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *305*, 75; c) P. Baran, R. Boca, M. Breza, H. Elias, H. Fuess, V. Jorik, R. Klement, I. Svoboda, *Polyhedron*, **2002**, *21*, 1561; d) A. B. Blake, E. Sinn, A. Yavari, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *229*, 281.
- [60] a) M. Nakajima, S. Yamamoto, Y. Yamaguchi, S. Nakamura, S. Hashimoto, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 7307; b) A. V. Malkov, P. Kocovský, *Curr. Org. Chem.*, **2003**, *7*, 1737; c) A. V. Malkov, M. Orsini, D. Pernazza, K. W. Muir, V. Langer, P. Meghani, P. Kocovsky, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 1047; d) A. V. Malkov, P. Kocovský, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, *2007*, 29; e) G. Chelucci, G. Murineddu, G. A. Pinna, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2004**, *15*, 1373.
- [61] G. Dyker, B. Holzer, *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 12557.
- [62] E. F. Connor, T. R. Younkin, J. I. Henderson, A. W. Waltman, R. H. Grubbs, *Chem. Commun.*, **2003**, 2272.
- [63] F. A. Hicks, J. C. Jenkins, M. Brookhart, *Organometallics*, **2003**, *22*, 3533; S. A. Svejda, M. Brookhart, *Organometallics*, **1999**, *18*, 65.
- [64] D. Jerchel, J. Heider, H. Wagner, *Justus Liebig Ann. Chem.*, **1958**, *613*, 153.
- [65] S. Youssif, *Arkivoc*, **2001**, *i*, 242
- [66] C. Wang, S. Friedrich, T. R. Younkin, R. T. Li, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, M. W. Day, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3149.
- [67] T. R. Younkin, E. F. Connor, J. I. Henderson, S. K. Friedrich, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, *Science*, **2000**, *287*, 460.
- [68] a) G. Dyker, B. Hölzer, G. Henkel, *Tetrahedron*, **1999**, *10*, 3297; b) O. Mongin, P. Rocca, L. Thomas-dit-Dumont, F. M. A. G. F. Trécourt, G. Quéguiner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1995**, *19*, 2503
- [69] F. Speiser, P. Braunstein, *Organometallics*, **2004**, *23*, 2633.
- [70] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, M. Heller, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 3373.
- [71] L.-C. Campeau, D. Schipper, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 16496

- [72] a) M. A. Zuideveld, P. Wehrmann, C. R. hr, S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 869; b) I. Göttker-Schnetmann, P. Wehrmann, C. Röhr, S. Mecking, *Organometallics*, **2007**, 26, 2348; c) T. Hu, Y.-G. Li, J.-Y. Liu, Y.-S. Li, *Organometallics*, **2007**, 26, 2609; d) Q. Chen, J. Yu, J. Huang, *Organometallics*, **2007**, 26, 617.
- [73] El momento magnético de los complejos tetraédricos de Ni(II) ( $\mu_{\text{eff}}=3.4-4.0$  M. B.) suele ser algo mayor que el de los correspondientes complejos pentacoordinados ( $\mu_{\text{eff}}=3.2-3.4$  M. B.). A. F. Holleman, E. Wiberg, *Inorganic Chemistry*. Academic Press, New York, 2001. p 1509.
- [74] A. Yamamoto, K. Morifuji, S. Ikeda, T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 4652.
- [75] Pickel, Casper, Rahm, Dambourvy, Chen, *Helv. Chim. Acta*, **2002**, 85, 4337.
- [76] J. Cámpora, en *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, III ed. (Ed.: A. Canty), Elsevier, Oxford, **2006**.
- [77] S. Mecking, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 203, 325.
- [78] a) J. Cámpora, L. O. d. I. Tabla, P. Palma, E. Álvarez, F. Lahoz, K. Mereiter, *Organometallics*, **2006**, 25, 3314; b) A. S. Ionkin, W. J. Marshall, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 1057; c) A. S. Ionkin, W. J. Marshall, *Organometallics*, **2004**, 23, 3276; d) J. W. Strauch, G. Kehr, G. Erker, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 638, 249; e) A. Ionkin, W. Marshall, *Chem. Commun.*, **2003**, 710; f) Y. H. Kim, T. H. Kim, B. Y. Lee, D. Woodmansee, X. Bu, G. C. Bazan, *Organometallics*, **2002**, 21, 3082; g) I. Brassat, W. Keim, S. Killat, M. Möthraht, P. Mastorilli, C. F. Nobile, G. P. Suranna, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, 157, 41.
- [79] J. Malinoski, M. Brookhart, *Organometallics*, **2003**, 22, 5324.
- [80] a) A. Rufiska, R. Goddard, C. Weidenthaler, M. Bühl, K.-R. Pörschke, *Organometallics*, **2006**, 25, 2308; b) F. A. Jalón, B. R. Manzano, B. Moreno-Lara, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 100.
- [81] B. Crociani, S. Antonaroli, M. Paci, F. D. Bianca, O. L. Canovese, 16, 384\_391, *Organometallics*, **1997**, 16, 384
- [82] L. C. Silva, P. T. Gomes, L. F. Veiros, S. I. Pascu, M. T. Duarte, S. Namorado, J. R. Ascenso, A. R. Dias, *Organometallics*, **2006**, 25, 4391.
- [83] J.-M. Camus, J. Andrieu, P. Richard, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 1081.
- [84] S. Filipuzzi, P. S. Pregosin, A. Albinati, S. Rizzato, *Organometallics*, **2008**, 27, 437.
- [85] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3 ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, **1960**.
- [86] L. Ortiz de la Tabla González, Tesis Doctoral thesis, Universidad de Sevilla (Sevilla), **2007**.
- [87] P. S. Pregosin, R. Salzmänn, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 155, 35.
- [88] a) J. Campora, A. M. Naz, P. Palma, E. Alvarez, M. L. Reyes, *Organometallics*, **2005**, 24, 4878; b) J. Campora, M. d. M. Conejo, K. Mereiter, P. Palma, C. Perez, M. L. Reyes, C. Ruiz, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 683, 220.
- [89] V. C. Gibson, C. Redshaw, G. A. Solan, *Chem. Rev.*, **2007** 107, 1745.
- [90] E. Carmona, F. González, M. L. Poveda, J. L. Atwood, R. D. Rogers, *Dalton Trans.*, **1981**, 777
- [91] R. E. Riilke, J. M. Ernsting, A. L. Spelt, C. J. Elsevier, P. W. N. M. v. Leeuwen, K. Vrieze, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 5769



- [92] C. Popeney, Z. Guan, *Organometallics*, **2005**, *24*, 1145.
- [93] D. P. Gates, S. A. Svejda, E. Oñate, C. M. Killian, L. K. Johnson, P. S. White, M. Brookhart, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 2320.
- [94] G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Strömberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 8728.
- [95] E. Drent, R. v. Dijk, R. v. Ginkel, B. v. Oort, R. I. Pugh, *Chem. Commun.*, **2002**, 744
- [96] F. López, S. R. Harutyunyan, A. Meetsma, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2752
- [97] a) L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 267; b) S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 888.
- [98] a) P. W. Jolly, en *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, p. 649; b) P. W. Jolly, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. II, Academic Press, New York, **1975**.
- [99] T. Mole, *Aust. J. Chem.*, **1966**, *19*, 373.
- [100] D. A. Drew, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1973**, *398*, 241.
- [101] a) T. V. Laine, K. Lappalainen, J. Liimatta, E. Aitola, B. Löfgren, M. Leskelä, *Macromolecular Rapid Communications*, **1999**, *20*, 487; b) G. J. P. Britovsek, S. P. D. Baugh, O. Hoarau, V. C. Gibson, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *345*, 279.
- [102] T. V. Laine, U. Piironen, K. Lappalainen, M. Klinga, E. Aitola, M. Leskela, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *606*, 112.
- [103] T. V. Laine, M. Klinga, M. Leskelä, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 959.
- [104] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6414.
- [105] M. Brasse, J. Cámpora, M. Davies, E. Teuma, P. Palma, E. Álvarez, E. Sanz, Manuel L. Reyes, *Adv. Synth. Catal.*, **2007**, *349*, 2111.
- [106] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 283
- [107] F. A. Cotton, en *Inorganic Synthesis*, Vol. 13, Mc Graw Hill Book Company, **1971**, p. 162.
- [108] E. O. Fischer, *Chem. Ber.*, **1961**, *94*, 2409.
- [109] Y. Tatsumo, T. Yoshida, S. Otsika, en *Inorganic Synthesis*, Vol. 28, John Wiley and Sons, **1990**, p. 343.
- [110] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics*, **1992**, *11*, 3920
- [111] B. Basu, T. Frejd, *Acta Chemica Scandinavica*, **1996**, *50*, 316



## CAPÍTULO III

---

Diseño integrado del sistema catalizador – cocatalizador como alternativa a los métodos de activación clásicos

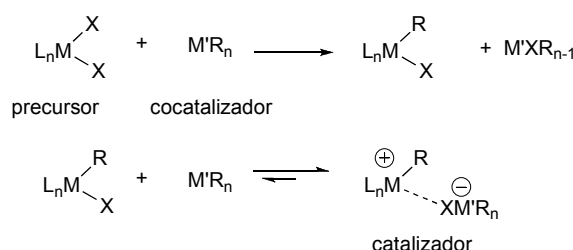


## I. Introducción

Como hemos podido ver con anterioridad, la especie activa en polimerización de olefinas es, en general, un alquilo catiónico metálico insaturado  $[LnMR^+]$  (Véase Capítulo I). También hemos visto como los ligandos ( $L_n$ ) determinan, con sus propiedades electrónicas y estéricas, el comportamiento, actividad y calidad del polímero, del catalizador. Sin embargo, en esa catálisis existe otro actor imprescindible, el cocatalizador.<sup>[1]</sup>

### 1. Papel del cocatalizador

La importancia del cocatalizador en la polimerización catalizada por complejos metálicos se puede apreciar como sigue: Primero, para formar un catalizador activo, el precursor o precatalizador, debe ser transformado en una especie activa por un agente activante apropiado y efectivo. En la situación más frecuente, el precatalizador es un complejo relativamente sencillo, de tipo haluro. Para que el precursor adquiera actividad catalítica, es preciso generar enlaces metal-carbono. El cocatalizador desempeña la función de agente de transmetalación, intercambiando los ligandos halógeno por grupos alquilo. Segundo, después de la etapa de alquilación del metal de transición, el cocatalizador actúa como ácido de Lewis, y abstrae uno de los ligandos aniónicos del complejo, originando un par iónico que presenta una vacante de coordinación en el metal de transición. Esta puede ser ocupada por una molécula de olefina (monómero), que al coordinarse al centro metálico facilita la disolución del par iónico y da paso al proceso de polimerización (Esq. 1).



**Esquema 1.** activación de catalizadores de tipo Ziegler-Natta

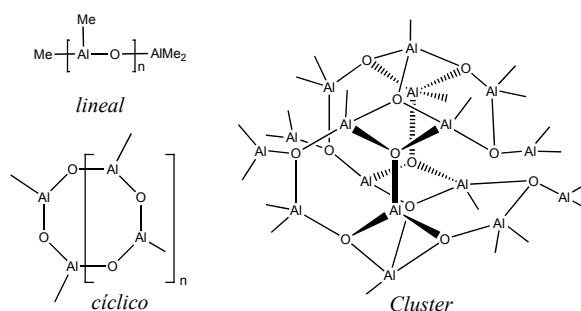
Para lograr una actividad catalítica elevada, es esencial que el fragmento aniónico no compita con el monómero por ocupar el centro activo del catalizador. Sin embargo, existe siempre un cierto grado de interacción entre un catión y un anión,<sup>[2]</sup> por lo que el

cocatalizador ejerce una influencia importante sobre las propiedades del catalizador, que se refleja tanto en el nivel de actividad catalítica alcanzada como en la estructura de los polímeros que se forman.

Existe una gran variedad de sustancias capaces de actuar como cocatalizadores. En general, éstos son derivados alquílicos de los elementos de grupos principales, particularmente de aluminio. Los catalizadores heterogéneos de tipo Ziegler - Natta se pueden preparar con alquios de aluminio baratos, sin embargo, la utilización de catalizadores homogéneos a escala industrial ha sido posible solamente después del descubrimiento por parte de Sinn y Kaminsky del metilalumoxano (MAO).<sup>[3]</sup> Este compuesto y sus derivados constituyen el grupo de cocatalizadores más utilizados en la industria, por su gran efectividad.

## 2. El MAO: Características, ventajas e inconvenientes.

El metilalumoxano, que se prepara por hidrólisis controlada de trimetilaluminio, se puede formular como un polímero de entre 5 y 20 unidades  $[-Al(Me)-O-]$ .<sup>[4]</sup> No obstante, a pesar de extensas investigaciones su estructura y composición exacta no se conocen. Las primeras propuestas estructurales sugerían que los alumoxanos podrían estar constituidos por moléculas lineales o cíclicas. Aunque la investigación de la estructura del MAO se ve dificultada por los múltiples equilibrios y por la presencia de cantidades residuales de  $AlMe_3$ , los datos espectroscópicos de RMN (en especial de  $^{27}Al$ ) obtenidos por Barron<sup>[5]</sup> y la estructura cristalina de algunos compuestos relacionados, que presentan grupos alquios voluminosos,<sup>[6]</sup> apoyan que el MAO está constituido por moléculas de tipo "jaula" o "cluster" (Fig. 1).<sup>[1]</sup>



**Figura 1.** Estructuras posibles del MAO.

La eficacia del MAO y de sus derivados como cocatalizador no es, en general, alcanzada por otros agentes organoaluminicos. La capacidad de activación de esta sustancia ha sido demostrado para una amplia gama de complejos de metales de transición, desde metallocenos del grupo 4 hasta derivados del grupo 10.<sup>[7]</sup> El MAO proporciona a los catalizadores actividades y tiempos de vida elevados, y es capaz de reactivar los complejos desactivados por reacciones de transferencia de hidrogeno. Además, el metilalumoxano actúa como un agente de purificación (o scavenger) que retira las trazas de humedad y otras impurezas que pueden actuar como venenos del sistema catalítico.

Se cree que la estructura de tipo cluster del MAO podría tener un efecto benéfico característico sobre la estabilidad del catalizador debido a la deslocalización de la carga negativa y por la formación de una "cavidad" en la cual se insertaría la especie activa, al modo de un enzima.

A pesar de su eficacia única, el MAO y sus derivados presentan varios inconvenientes. Al nivel estructural el MAO, como hemos dicho antes, es una estructura mal definida, que diversos autores comparan con una caja negra (black box), que impide la caracterización completa del par iónico activo en polimerización.<sup>[1, 8]</sup> Dependiendo de la naturaleza de los productos de partida utilizados y de las condiciones de reacción, la composición del MAO varía y los catalizadores activados por éste pueden mostrar comportamientos distintos en la polimerización de olefinas. Por otra parte, la eficacia de la activación con MAO depende a menudo del uso de relaciones Al/metall de transición muy altas ( $10^2$  a  $10^4$ ). El uso de cantidades de MAO tan elevadas conlleva varios problemas: Primero el coste elevado del cocatalizador; Segundo, el MAO es pirofórico y por consiguiente su manipulación y su almacenamiento en grandes cantidades entraña riesgos evidentes. Además, el gran exceso de MAO supone un contenido elevado de óxidos de aluminio en los polímeros.

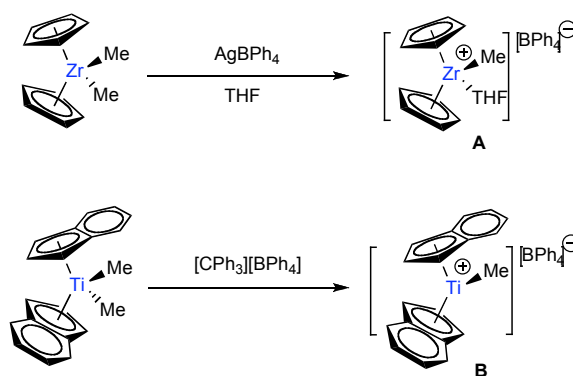
Por todas estas razones, la búsqueda de cocatalizadores alternativos para reemplazar el MAO en la polimerización de olefinas es un problema de la mayor importancia.

### 3. Catalizadores de polimerización libres de MAO.

Se ha llevado a cabo una intensa labor de investigación para desarrollar catalizadores de polimerización capaces de actuar en ausencia de MAO u otros reactivos organoaluminicos.<sup>[1]</sup> La estrategia que se emplea con carácter general consiste en sintetizar complejos en los que coexisten un enlace M-C reactivo y una vacante de coordinación, o su equivalente que puede consistir en un ligando lábil débilmente coordinado. Estas especies

químicas bien definidas pueden ser consideradas catalizadores de polimerización en sí mismas, y al no requerir el concurso de un reactivo adicional, con frecuencia se las conoce como "*catalizadores de un solo componente*". Sin embargo, para obtenerlas es necesario recrear las etapas del proceso de activación, generando primero un derivado alquílico bien definido y formar a continuación la instauración coordinativa, por medio de un reactivo electrófilo, capaz de romper un enlace metal-carbono de manera selectiva. En algunos casos, este agente electrófilo recibe la consideración de cocatalizador (Esq. 2). Como en su gran mayoría estas especies son catiónicas, una característica fundamental de los catalizadores de un solo componente es la presencia de un anión dotado de muy baja capacidad de coordinación.

En 1986, Jordan propone el uso del tetrafenilborato de plata como reactivo electrófilo, aislando el complejo A (Esq. 2).<sup>[9]</sup> La actividad catalítica de este complejo se ve reducida por la presencia de una base coordinada al centro metálico. Algunos años después Bochmann prepara los primeros complejos catiónicos libres de base (Esq. 2; B), si bien en estos se dan fuertes interacciones entre el anión tetrafenilborato y el catión, que limitan asimismo su capacidad para catalizar la polimerización de olefinas.<sup>[10]</sup>

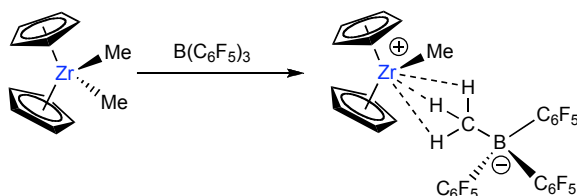


**Esquema 2.** Primeros metalocenos sin cocatalizadores de aluminio.

Estos estudios pusieron de manifiesto el potencial de los aniones tetraarilborato para generar pares iónicos estables, en comparación con otros aniones "no coordinantes" clásicos como el  $\text{BF}_4^-$ .<sup>[2]</sup> En la década de 1990, Marks<sup>[11]</sup> y Ewen<sup>[12]</sup> introducen el uso del tris(pentafluorofenil)boro como ácido de Lewis sumamente potente y capaz de generar pares iónicos dotados de elevada capacidad catalítica y susceptibles de ser aislados y caracterizados. La interacción de dicho reactivo con los complejos alquílicos de Ti o Zr da



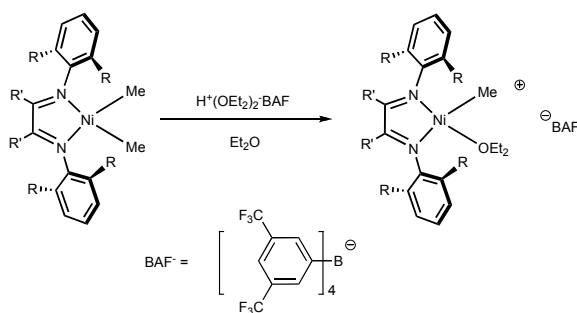
lugar a especies iónicas que contienen el anión  $R^- B(C_6F_5)_3$ , el cual presenta una ligera capacidad de coordinación al centro metálico (Esq. 3).



**Esquema 3**

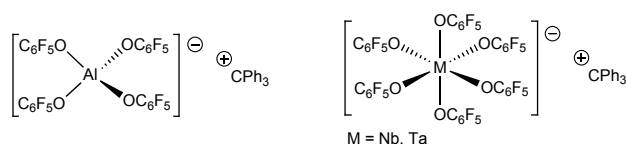
Los aniones de tipo tetraarilborato fluorados como el  $B(C_6F_5)_4^-$  permiten reducir de manera sustancial las interacciones catión – anión.<sup>[13]</sup> Se han preparado una gran variedad de aniones tetraarilborato fluorados y de derivados especialmente diseñados para generar especies muy poco coordinantes. Entre estos se podría citar los aniones polinucleares  $[(C_6F_5)_3B-X-B(C_6F_5)_3]^-$ , desarrollados por Bochman, cuyo gran tamaño y efectiva deslocalización de la carga eléctrica permiten una interacción catión anión aún menor.<sup>[14]</sup> En combinación con complejos catiónicos de los elementos del grupo 4, dichos aniones permiten generar actividades catalíticas muy elevadas.

Los aniones tetraarilborato fluorado han sido aplicados con éxito también a otros sistemas catalíticos que derivan de los elementos de la parte derecha de las series de transición. Los ejemplos más notorios son los complejos de catiónicos de níquel y paladio con ligandos  $\alpha$ -diimina, preparados por Brookhart (Esq. 4; Véase capítulo I). En la síntesis de estos complejos se emplea el ácido derivado del anión  $[(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4B]^-$ .<sup>[15]</sup>



**Esquema 4.** Activación de precursores  $\alpha$ -diiminas de Ni y Pd por el tetraarilborato.

Aunque constituye una técnica imprescindible para el estudio de la reacción de polimerización,<sup>[16]</sup> la generación de sistemas catalíticos a partir de derivados organometálicos resulta demasiado costosa y técnicamente difícil para representar una alternativa práctica al uso del MAO u otros alumoxanos. Una posible alternativa al uso de aniones borato como cocatalizadores es el empleo de aniones poliariloxometalatos  $M(OAr^f)$ ,  $Ar^f$  = arilo perfluorado  $M = Al, Nb, Ta$ ), propuesta por Marks en 2002. Estos aniones se preparan con facilidad a partir de los correspondientes perfluorofenoles y presentan escasa capacidad de coordinación, por lo que pueden sustituir a los prefluoroboratos (Esq. 5).<sup>[17]</sup>



Esquema 5

#### 4. Empleo de cocatalizadores en las reacciones de copolimerización de olefinas polares y apolares.

El efecto que pueda tener el empleo de cocatalizadores en las reacciones de copolimerización de monómeros polares y apolares es un asunto escasamente documentado en la bibliografía. En principio y dado que los monómeros polares como el acrilato de metilo presentan grupos funcionales potencialmente donadores de electrones, su presencia se antoja incompatible con el empleo de cocatalizadores dotados de fuerte acidez de Lewis, como los alumoxanos y otros reactivos organoaluminicos. Por esta razón, algunos de los sistemas que logran conquistar el objetivo de copolimerizar estos monómeros se basan en el empleo de aniones tetraarilborato, que carecen de este carácter ácido. Este es el caso de los complejos de paladio con ligandos  $\alpha$ -diimina desarrollados por Brookhart.<sup>[18]</sup> Una segunda estrategia es la de emplear catalizadores de polimerización eléctricamente neutros, que no requieren cocatalizador.<sup>[19]</sup> Una ventaja adicional de estos catalizadores es su menor carácter electrofílico, que disminuye la facilidad con la que éstos son envenenados por los grupos polares potencialmente coordinantes. Ejemplos de estos tipos de catalizadores son los del tipo SHOP,<sup>[20]</sup> o los complejos de salicilaldiminato desarrollados por Grubbs.<sup>[21]</sup> También resulta interesantes los de tipo zwitterionico desarrollados por Bazan,<sup>[22]</sup> en los que

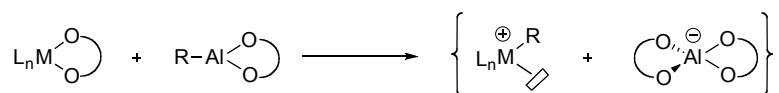
se da una compensación intramolecular de la carga eléctrica. Estos catalizadores se describen con mayor detalle en el Capítulo I.

El uso de catalizadores eléctricamente neutros encuentra el problema de que su reactividad es por lo general menor que la de los derivados catiónicos, por lo que continua presentando gran interés la generación de sistemas catalíticos iónicos e incrementar su tolerancia frente a las sustancias polares. A este respecto, resulta interesante considerar que la coordinación reversible del comonomero al cocatalizador podría constituir un factor favorable a la inserción, al prevenir la coordinación del grupo polar al centro activo y al mismo tiempo aumentar la reactividad de la función olefínica. De hecho, una estrategia que se puede considerar un éxito parcial consiste en la protección previa del comonomero polar empleando reactivos organoaluminicos en proporción estequiométrica. Este enfoque presenta el claro inconveniente de que requiere emplear cantidades muy elevadas del agente protector (que puede ser el mismo que el cocatalizador) y que el polímero que se obtiene presenta un elevado contenido en óxido de aluminio.<sup>[19, 23]</sup>

A pesar de la acusada reactividad del MAO frente a los monómeros polares, algunos investigadores han llevado a cabo con éxito la copolimerización de monómeros apolares y polares empleando este cocatalizador.<sup>[24]</sup> No obstante, el papel del MAO en estas reacciones de copolimerización no ha sido analizado y podría ser muy distinto del que se asume por lo general, por ejemplo, el de iniciador de un proceso de polimerización por radicales libres.<sup>[25]</sup>

## 5. Planteamiento y objetivos

En este capítulo proponemos un nuevo método para la activación de precursores simples y fácilmente manejables, fundamentado en el diseño conjunto y complementario del precatalizador y del cocatalizador para favorecer la generación efectiva de la especie activa del catalizador de polimerización. Nuestra aproximación se basa en el intercambio de un ligando bidentado dianiónico, inicialmente enlazado al metal de transición, por un grupo alquilo monovalente procedente de un agente organoaluminico. Como se muestra en el esquema 6, este proceso de intercambio llevaría directamente a la formación de un par iónico presentando todas las características típicas de un catalizador de polimerización de olefinas.



**Esquema 6**

Para impulsar este proceso, el factor entrópico contrario que supone el desplazamiento del quelato del metal de transición tiene que ser compensado por un balance entálpico muy favorable. Escogiendo precursores basados en elementos del grupo 10 y usando un ligando transferible oxigenado, aprovechamos por un lado de la gran reactividad de los enlaces Ni o Pd - oxígeno,<sup>[26]</sup> y por otra parte la oxofilicidad y la conocida afinidad del aluminio por los ligandos quelatantes oxigenados.<sup>[27]</sup> Seleccionamos para este estudio los sistemas  $\alpha$ -diimina de níquel y paladio, empleando como unidad transferible ligandos del tipo diolato (catecol o pinacol). Como cocatalizador elegimos también derivados alcoxaluminio que incorporan, de forma simultánea, grupos alquilo y diolato. La reacción de transferencia del dianión diolato origina un anión alcoxaluminio, de cuyo carácter de base "dura" cabe esperar presente escasa afinidad por los complejos alquílos catiónicos de níquel y paladio, que presentan carácter ácido de Lewis "blando".

A continuación se aborda la síntesis de los complejos de níquel, paladio y aluminio con distintos tipos de ligandos diolato transferibles, se estudia su estructura y propiedades y su comportamiento en la polimerización de etileno y su copolimerización con acrilato de metilo.

## II. Resultados y discusión

En este apartado se describe un nuevo sistema catalítico compuesto, por un lado, los precatalizadores, constituidos por complejos de diolato (catecolatos y perfluoropinacولات) de níquel y paladio con ligandos  $\alpha$ -diimina, y por otro por derivados alquil-diolato de aluminio, que actuarán como cocatalizadores. Se abordan, de forma sucesiva, la síntesis y el estudio de las propiedades de ambos tipos de derivados, y a continuación se analiza su comportamiento como catalizadores de la polimerización de etileno, y la copolimerización de etileno y acrilato de metilo, para concluir con una breve investigación de las especies implicadas (en el caso de los derivados de paladio) por medio de una combinación de RMN de  $^1\text{H}$  y de espectrometría de masas con ionización por electrospray.

### A. Catalizadores

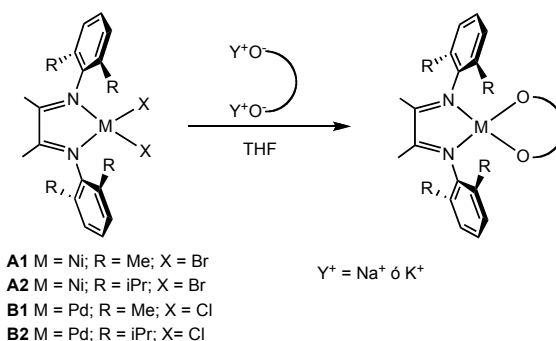
#### 1. Complejos de Ni y Pd diolato con ligandos $\alpha$ -diimina

##### 1.1. Síntesis

Los complejos de níquel y paladio, cuya síntesis se describe a continuación, se caracterizan por una estructura común en la que participan dos ligandos intercambiables, el ligando donador neutro  $\alpha$ -diimina, y un diolato bivalente. En lo sucesivo se seguirá un sistema de numeración sistemática "**Xab**", donde "**X**" describe el metal (**A**, Ni; **B**, Pd), el dígito "**a**" corresponde al ligando  $\alpha$ -diimina ( $\text{ArN}=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{NAr}$ ,  $\text{Ar} = 2,6\text{-C}_6\text{H}_4\text{R}_2$ ), que presenta un grado menor o mayor de impedimento estereo (**a** = **1**,  $\text{R} = \text{Me}$ ; **2**,  $\text{R} = i\text{Pr}$ , respectivamente) y el dígito **b** describe al ligando diolato. Dentro de estos últimos, se han empleado ligandos catecolato con diferentes tipos de sustitución: perclorado (atractor de electrones y voluminoso, **b** = **1**), 3,5-di-*t*-butil (voluminoso y donador, **b** = **2**), y perfluorado (fuertemente atractor de electrones, pero más pequeño, **b** = **3**) y perfluoropinacolato (**b** = **4**).

El esquema 1 presenta un procedimiento de aplicación general para la obtención de los complejos **Xab**, basado en la reacción de intercambio de ligandos entre los complejos  $\alpha$ -diimina halogenados de Ni y Pd y las sales alcalinas (sódica o potásica) de los correspondientes dioles. En general resulta preferible el empleo de sales potásicas, las cuales se generan *in situ* con facilidad por tratamiento del diol con  $\text{K}^t\text{BuO}$  en THF. La escasa acidez del 3,5-di-*t*-butilcatecol disminuye la eficacia de este procedimiento, por lo que

resulta preferible emplear su sal de sodio, la cual se prepara al refluir dicho catecol con NaH en THF durante 12 h.



Metal M =	Ligando R =	Diolato/ Ligando			
Ni	Me	<b>A11</b>	<b>A12</b>	<b>A13</b>	<b>A14</b>
	iPr	<b>A21</b>	<b>A22</b>	-	-
Pd	Me	<b>B11</b>	<b>B12</b>	-	-
	iPr	<b>B21</b>	-	-	-

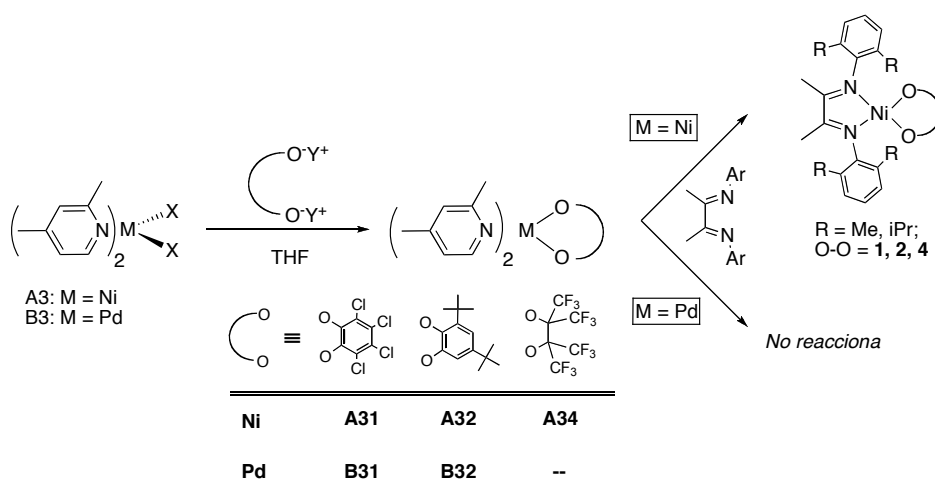
**Esquema 1**

Los nueve complejos se obtienen como sólidos microcristalinos de colores intensos. A diferencia de lo que es habitual, los colores de los catecolatos de níquel y de paladio son muy similares, azules los perclorocatecolatos y verdes los derivados del 3,5-di-*t*-butilcatecol. Los derivados **A13** y **A14** son de color morado y rojo, respectivamente. Aunque el rendimiento bruto de los complejos es elevado, en torno al 70 %, su purificación por cristalización fraccionada resulta complicada. Aún así, se han obtenido cristales adecuados para la difracción de rayos X de varios de estos complejos por difusión lenta en hexano de las correspondientes disoluciones en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. (ver más adelante).

### 1.2. Síntesis alternativa

Debido a las dificultades encontradas en la purificación de los complejos de diolato, decidimos desarrollar un método alternativo de síntesis que permita evitar la formación de sales u otras impurezas. En nuestro grupo de investigación hemos encontrado que la preparación de complejos alquílicos que presentan ligandos  $\alpha$ -diimina se simplifica notablemente si se evitan las reacciones de transmetalación, introduciendo dicho ligando imina por medio de sencillas reacciones de intercambio de ligandos. Para ello, resulta

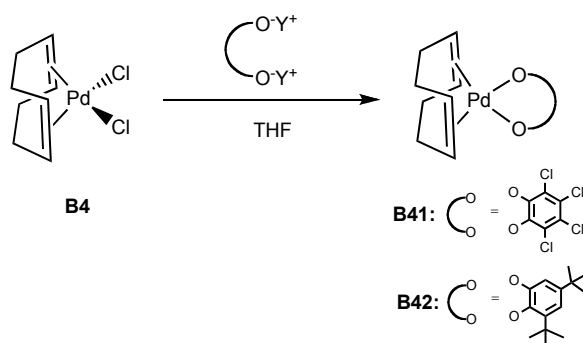
necesario disponer de reactivos precursores  $M(O-O)L_2$  adecuados, en los que L es un ligando lábil.<sup>[28]</sup> Los complejos precursores con L = piridina son en general muy adecuados para este propósito, al unir la piridina su carácter lábil a su carácter líquido y volátil, que simplifica el trabajo posterior de aislamiento. En estudios preliminares, comprobamos que los complejos de tipo  $M(\text{catecolato})(Py)_2$ , si bien son fáciles de preparar, resultan poco reactivos, ya que la piridina se ve desplazada sólo con dificultad por los ligandos  $\alpha$ -diimina. Sin embargo, los complejos de 2,4-lutidina resultan más reactivos debido a que el mayor impedimento estérico de este ligando facilita su salida de la esfera de coordinación del metal. Los correspondientes complejos precursores de tipo catecolato (**A/B31** y **A/B32**) o perfluoropinacolato (**A34**) se preparan fácilmente con buenos rendimientos y elevada pureza, haciendo reaccionar las sales sódicas o potásicas de los correspondientes dioles con los dihaluros  $MX_2L_2$  (Esq. 2). En contraste con los derivados de  $\alpha$ -diimina, los complejos de catecolato de níquel con ligandos lutidina son paramagnéticos ( $\mu_{\text{eff}} = 3.2$  M. B.), de color marrón rojizo. Los de paladio son diamagnéticos y de color blanquecino o beige. Sin embargo, el perfluoropinacolato de níquel **A34**, también de color rojizo, presenta carácter diamagnético.



Esquema 2

Los ligandos  $\alpha$ -diimina desplazan con facilidad a la lutidina de sus complejos de níquel, generando los correspondientes complejos de diolato con elevado rendimiento y pureza. La separación de éstos se ve facilitada de manera considerable, ya que el único subproducto de la reacción, la lutidina, es un líquido que se elimina con facilidad al evaporar

la disolución y lavar el residuo con hexano. Por el contrario, los complejos de paladio son menos reactivos y no interaccionan de manera apreciable con las  $\alpha$ -diiminas. Con el fin de obtener complejos precursores más efectivos, se abordó la síntesis de precursores estabilizados por 1,5-ciclooctadieno (cod), que por lo general es desplazado con facilidad por distintos tipos de ligandos.<sup>[29]</sup> Como los derivados de lutidina, estos complejos se obtienen de manera muy satisfactoria haciendo reaccionar el halocomplejo  $\text{PdCl}_2(\text{cod})$  con los correspondientes diolatos alcalinos (Esq. 3). Es interesante mencionar que, a semejanza de los complejos de  $\alpha$ -diimina, los derivados de tetraclorocatecolato (**B41**) y 3,5-di-*t*-butilcatecol (**B42**) son de color azul y verde oscuros, respectivamente. Desafortunadamente, tampoco estos complejos reaccionan con los ligandos  $\alpha$ -diimina.



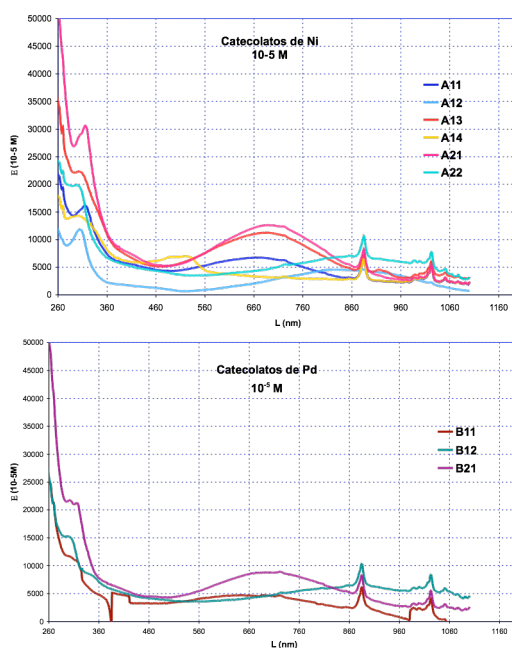
Esquema 3

### 1.3. Espectroscopia de los complejos $\alpha$ -diimina diolatos de níquel y paladio

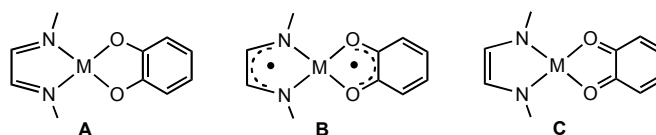
Los complejos de  $\alpha$ -diimina con ligandos diolato, tanto de paladio como de níquel, presentan carácter diamagnético, lo que indica que presentan configuraciones electrónicas de bajo espín características de los complejos plano-cuadrados de los iones  $d^8$ . Esta característica, que no resulta sorprendente en lo que se refiere a los primeros, es un poco menos evidente en los segundos, ya que los complejos de níquel con ligandos  $\sigma$  clásicos suelen ser tetraédricos u octaédricos si éstos no son donadores electrónicos especialmente fuertes. Esta es precisamente la situación que se da en el caso de los derivados diolato con ligandos lutidina, y también de los derivados halogenados de las  $\alpha$ -diiminas, que presentan carácter paramagnético. Los diolatos de Ni con ligandos  $\alpha$ -diimina y catecolato presentan características espectroscópicas muy similares a las de sus análogos de Pd, lo que sugiere que sus estructuras electrónicas son también semejantes. Por ejemplo, la similitud de los colores que presentan los derivados de uno y otro elemento, aludida con anterioridad,



refleja el parecido de sus espectros electrónicos en la región visible, que se muestran la figura 1. Los derivados de catecolato presentan en dicha zona una única banda, intensa y bastante ancha, que es responsable del color. La posición del máximo de esta banda depende poco del elemento metálico, y viene determinada sobre todo por la naturaleza del ligando aniónico, apareciendo en las proximidades de 680 nm para los derivados de tetrafluor- y tetraclorocatecol, y de 850 nm los de di-*t*-buticaltecol. Esto sugiere que podría tratarse de una banda de transferencia de carga de ligando a ligando (LL'CT). De manera provisional, resulta razonable interpretar estas bandas como resultado de transiciones entre el estado fundamental de la molécula (**A**) y los estados que describen como **B** o **C** en la figura 2. De acuerdo con esta idea, esta absorción se encuentra ausente del espectro del derivado perfluoropinacolato **A14**. También se encuentra ausente en los complejos de lutidina **A/B31** y **A/B32**, que contienen ligandos catecolato pero no  $\alpha$ -diimina, lo que viene a apoyar que las bandas mencionadas sean debidas a la interacción mutua de los ligandos catecolato y  $\alpha$ -diimina. Sin embargo, se presentan absorciones semejantes en los complejos de ciclooctadieno de paladio **B41** y **B42** (p. ej, a 606 nm en el derivado de tetraclorocatecolato), lo cual está de acuerdo con capacidad del ligando olefina para actuar como aceptor de densidad electrónica  $\pi$ .



**Figura 1.** Espectros de UV-Visible de los diolatos de níquel (parte superior) y de paladio (inferior), registrados en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (concentración  $10^{-4}$  M). Las señales aguda son debidas al instrumento.

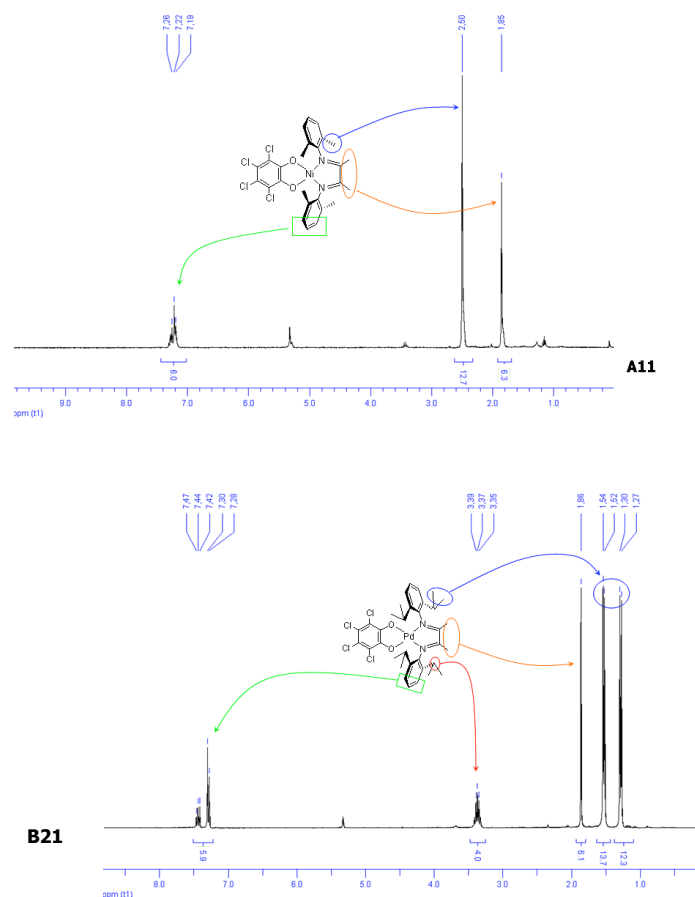


**Figura 2.** Posibles estados electrónicos de los complejos con ligandos catecolato y  $\alpha$ -diimina

Los espectros de RMN de los complejos con ligandos  $\alpha$ -diimina son sencillos y consistentes con la simetría de las respectivas moléculas (Fig. 3). Por su elevada simetría, los derivados que contienen ligandos perhalogenados (tetraclorocatecolatos, tetrafluorocatecolato y perfluoropinacolato) originan espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  muy simples, en los que se aprecian sólo las señales correspondientes al ligando  $\alpha$ -diimina. Los derivados fluorados proporcionan además espectros de  $^{19}\text{F}$  que son consistentes con las estructuras propuestas. El del perfluoropinacolato **A14** consiste en un singlete situado a  $\delta$  4.55 ppm, que indica que todos los grupos  $\text{CF}_3$  son equivalentes; el del derivado **A13** presenta sólo dos señales, que indican la presencia de un plano de simetría que relaciona a los átomos de flúor *o*, *o'* y *m*, *m'* del ligando tetrafluorocatecolato. En general los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los complejos análogos de Ni y Pd presentan gran parecido entre sí. Las resonancias de  $^{13}\text{C}$  de los ligandos tetraclorocatecolato son difíciles de localizar, debido a que todos los carbonos son cuaternarios y cuatro de ellos se encuentran además ensanchados debido al momento cuadrupolar del cloro. Aún así, estas señales han sido localizadas en todos los casos, y apenas se observan variaciones al pasar de los derivados de níquel a los de paladio, lo cual parece confirmar la semejanza de la estructura electrónica de ambos tipos de complejos. Lo mismo se puede decir de la pareja formada por **A12** y **B12**.

En los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los complejos que presentan el grupo 2,6-diisopropilfenilo (**A21**, **A22**, **B21** y **B22**) se observa que los grupos metilo isopropílicos presentan siempre carácter diastereotópico, lo cual indica que este grupo carece de libertad de giro. Los de los derivados de 3,5-di-*t*-butilcatecolato (**A12**, **A22** y **B12**) son algo más complejos debido a que este ligando rompe la simetría de la molécula. En los complejos de níquel (**A12** y **A22**), se observa que la forma de las señales del ligando  $\alpha$ -diimina depende de la temperatura. Cuando los espectros se registran a la temperatura ambiental, se observa que las señales del ligando  $\alpha$ -diimina reflejan la asimetría del ligando catecolato, originando dos juegos de señales independientes. A medida que el espectro se registra a temperaturas cada vez más elevadas, estas señales se ensanchan primero y por encima de 330 K coalescen en un único juego de señales. En la figura 4 se muestra la evolución de los espectros de  $^1\text{H}$  de ambos complejos. En cambio, los espectros complejo de paladio **B12** no

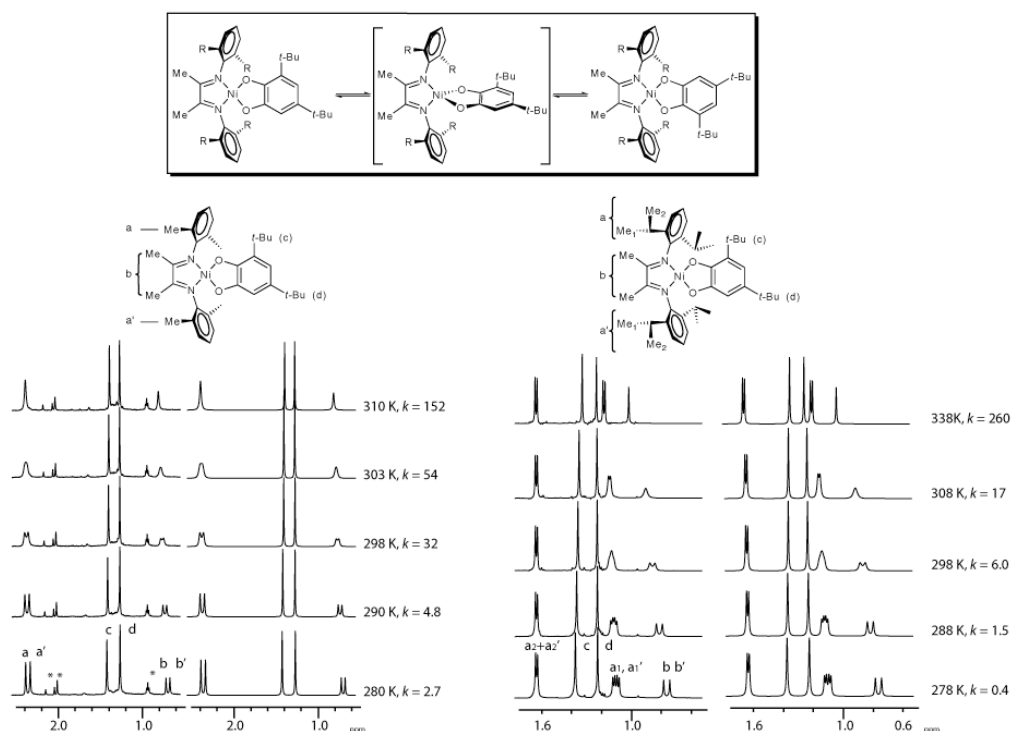
presentan dependencia de la temperatura. La aparente simplificación del espectro de los derivados de níquel implica la existencia de un proceso dinámico equivalente al giro formal del ligando  $\alpha$ -diimina respecto al catecolato. El proceso más sencillo que puede explicar este fenómeno consiste en la isomerización de los complejos plano-cuadrados a través de un intermedio tetraédrico de alto espín, que por su carácter paramagnético resulta invisible.



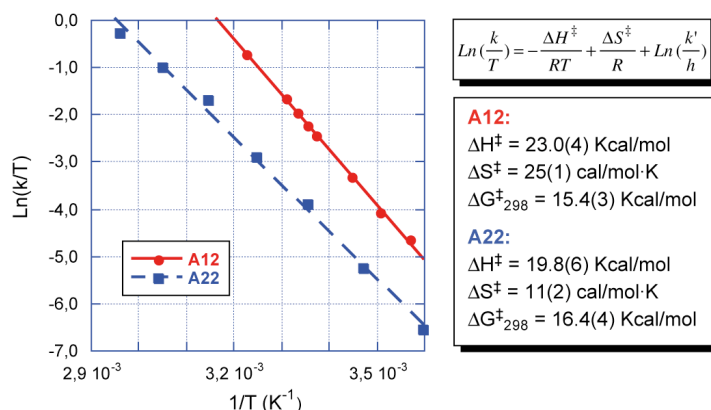
**Figura 3.** Espectros de RMN de protón (300 MHz;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298°K) de **A11** y **B21**

La simulación de la forma de los espectros de los complejos **A12** y **A22** permite estimar las constantes de velocidad del proceso de isomerización (Fig. 4). La representación del logaritmo neperiano de  $k/T$  frente a  $1/T$  (gráfico de Eyring)<sup>[30]</sup> conduce al gráfico que se muestra en la figura 5. En éste se puede observar que los puntos correspondientes a ambos procesos trazan dos rectas casi paralelas, que no obstante presentan una separación

significativa. Esto indica que ambos procesos presentan entalpías de reacción ( $\Delta H^\ddagger$ ) semejantes (23 y 20 Kcal/mol, respectivamente), al tiempo que se da una diferencia significativa en la entropía de activación (25 y 11 u. e.). A la temperatura ambiente (298 K), estos parámetros se traducen en barreras de energía ( $\Delta G^\ddagger$ ) muy semejantes, 15 para **A12** y 16 Kcal/mol para **A22**. Resulta interesante señalar que en ambos complejos, el valor de  $\Delta S^\ddagger$  es positivo pero no muy grande, lo cual parece estar de acuerdo con el aumento de longitud de los enlaces M—N y M—O que tiene lugar al pasar desde la geometría plano-cuadrada a tetraédrica. Aunque los valores concretos de este parámetro están afectados por un error experimental considerable, la menor entropía de activación (menos positiva) en **A22** podría ser atribuida al ordenamiento de los grupos isopropilo, a medida que se avanza hacia el estado de transición.



**Figura 4.** Región de campo alto de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos **A12** y **A22**, registrados a diferentes temperaturas (selección). A la izquierda, se representan los espectros experimentales y a la derecha los simulados, con indicación de la temperatura a la que fueron registrados y la constante de velocidad de intercambio empleada en el cálculo. La asignación de las señales se especifica en los espectros experimentales registrados a la temperatura más baja, y las que se indican con asterisco corresponden a impurezas. La anchura de la señal "d" en los espectros experimentales se empleó para fijar la resolución de los simulados.

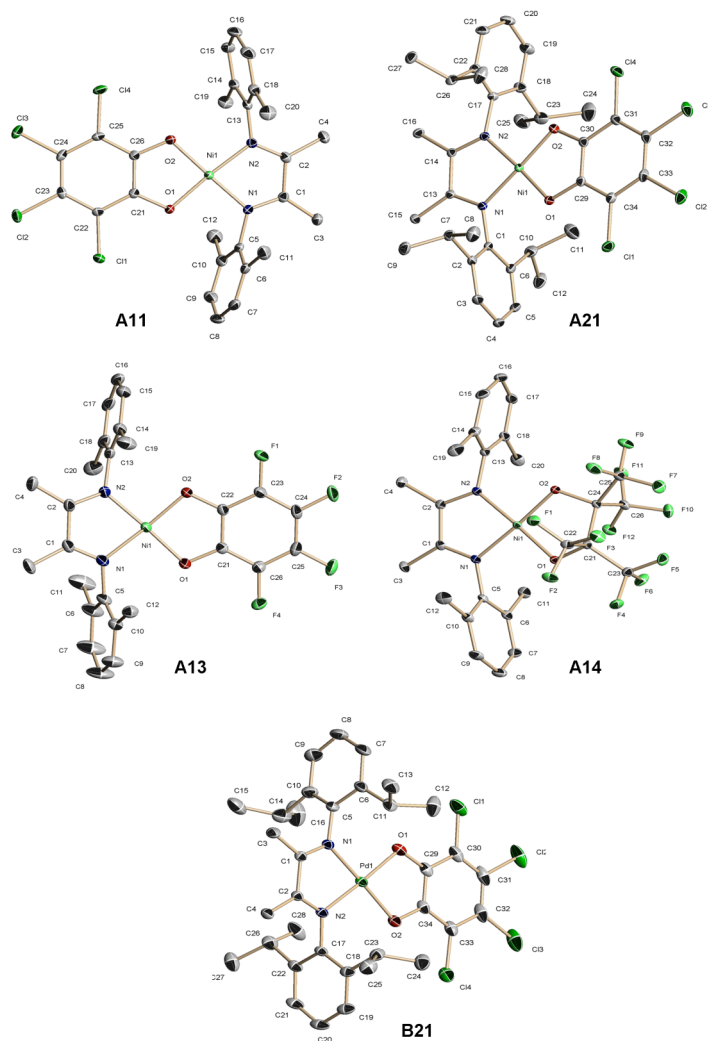


**Figura 5.** Representación de  $\text{Ln}(k/T)$  ( $k$ , constante de velocidad a la temperatura  $T$ ) frente a la inversa de la temperatura (gráfico de Eyring), y parámetros de activación deducidos para la rotación mutua de los ligandos en los complejos **A12** y **A22**

Los espectros de RMN de los derivados diolato de paladio que contienen ligandos lutidina o ciclooctadieno son sencillos y no presentan ninguna característica notable, en tanto que los de los derivados paramagnéticos de níquel presentan señales muy anchas, difíciles de asignar. Los espectros del perfluoropinacolato **A34**, presentan también señales relativamente anchas a la temperatura ambiental, aunque su desplazamiento químico es normal para un compuesto diamagnético. Posiblemente, su anchura es debida a un proceso fluxional de intercambio de ligandos, que no hemos investigado.

#### 1.4. Estructuras cristalinas

En la figura 6 se muestran las estructuras cristalinas de los complejos de níquel **A11**, **A21**, **A13** y **A14**, y la del derivado de paladio **B21**, y algunas de sus distancias y ángulos de enlace más relevantes.



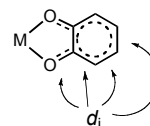
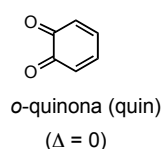
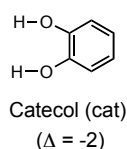
	A11	A21	A13	A14	B21
<b>Distancias</b>					
M-N1	1,8603(13)	1,8602(14)	1,8732(16)	1,8692(19)	1,979(2)
M-N2	1,8704(13)	1,8690(14)	1,8747(16)	1,8629(19)	1,988(2)
M-O1	1,8239(10)	1,8282(12)	1,8394(13)	1,8212(16)	1,977(2)
M-O2	1,8369(11)	1,8302(13)	1,8345(13)	1,8221(19)	1,976(2)
C1-O1	1,3303(18)	1,328(2)	1,337(2)	1,377(3)	1,335(4)
C2-O2	1,3328(19)	1,332(2)	1,338(2)	1,374(3)	1,325(4)
OC-CO	1,408(2)	1,412(2)	1,412(3)	1,614(3)	1,404(5)
<b>Ángulos</b>					
N-M-N	83,07(6)	83,16(6)	83,39(7)	82,99(8)	79,46(10)
O-M-O	89,17(5)	89,30(6)	89,87(6)	88,71(7)	84,99(9)
N1N2-O1O2	6,54	4,65	5,77	0,21	3,25
N1N1-C1C2	1,61	0,85	3,74	21,98	0,34

**Figura 6.** Vistas ORTEP de los complejos **A11**, **A21**, **A13**, **A14** y **B21**

Tal como cabe esperar para complejos diamagnéticos de Ni(II) y Pd(II), en todos ellos se dan de coordinación plano cuadrados, con escaso grado de distorsión tetraédrica. El ángulo diedro definido por las unidades O-M-O y N-M-N, que mide este tipo de distorsión, se encuentra próximo a 5° en los derivados de níquel, y es aún más pequeño (3.2°) en el de paladio. Los complejos de este elemento con ligandos  $\alpha$ -diimina en los que los restantes ligandos son de campo débil, como los haluros (p. ej. **A1** y **A2**), presentan geometrías tetraédricas o pentacoordinadas y son de manera invariable de alto espín. Los catecolatos también son considerados por lo general ligandos de campo débil,<sup>[31]</sup> y por lo tanto resulta un tanto sorprendente que los distintos complejos catecolato- $\alpha$ -diimina existan en configuración plana. La comparación de la longitud de los enlaces M-N en **B21** con otros derivados similares de paladio de composición ( $\alpha$ -diimina)PdL<sub>2</sub> permite confirmar el carácter donador  $\sigma$  débil del grupo tetraclorocatecolato. El complejo dicatiónico con L = MeCN<sup>[32]</sup> presenta una distancia N-M casi idéntica (1.985 Å) a la de **B21**, mientras que estos enlaces son más largos en los complejos neutros con L = Cl (2.013 Å)<sup>[33]</sup> y metilo (2.139 Å).<sup>[34]</sup> Asumiendo que la fuerza del campo de los ligandos donadores  $\sigma$  se relaciona de manera directa con su influencia *trans*, la tendencia observada sugiere que la capacidad donadora del ligando tetraclorocatecolato es muy débil, comparable a la del acetonitrilo. Es muy probable que la preferencia por la configuración plano-cuadrada sea debida a que esta permite alcanzar una extensa deslocalización electrónica, que de manera cualitativa se podría representar como un híbrido de resonancia entre las estructuras **A**, **B** y **C**, que se muestran en la Figura 7.<sup>[35]</sup> La ganancia energética debida a este efecto debe ser similar a la barrera del proceso de rotación detectado en los espectros de RMN de **A21** y **A22**, es decir, en torno a 15 Kcal/mol.

Es conveniente destacar que los ligandos catecolato y las  $\alpha$ -diiminas son ejemplos de ligandos "no inocentes", y pueden actuar como donadores o aceptores de electrones, respectivamente.<sup>[36, 37]</sup> La donación de un electrón desde el catecolato al ligando diimina llevaría a la forma semiquinonato(-1), **B**, en tanto que una donación completa de dos electrones causaría la inversión del carácter aniónico/neutro de los ligandos, pasando el catecolato(-2) a quinona(0) y la diimina(0) a enamida(-2) (**C**). La descripción de la estructura electrónica de estos complejos, o de otros relacionados que se describen en la bibliografía no es un problema trivial, y depende de la naturaleza de los ligandos involucrados. Así, por ejemplo, la forma semiquinónica **B** se encuentra favorecida en los complejos M(cat)<sub>2</sub> (M = Ni, Pd, Pt).<sup>[38-41]</sup> Obviamente, la contribución de las estructuras **B** o **C** a la configuración electrónica de nuestros complejos no sería deseable para nuestro propósito de utilizar el catecolato como ligando dianiónico transferible. Las longitudes de los

enlaces OC-CO y C-O pueden resultar indicios reveladores del estado de oxidación del ligando catecolato.<sup>[36]</sup> En los complejos **A11**, **A21**, **B21** y **A13**, las distancias C-O (1.34 – 1.35 Å) son casi iguales a las que se encuentran en otros complejos de catecolato,<sup>[40, 41]</sup> y son significativamente más largas que en los complejos semiquinonato (1.29 Å)<sup>[40]</sup> o de quinonas (1.23 Å),<sup>[39]</sup> en los que el orden de enlace C-O se encuentra entre 1 y 2. Sin embargo, los enlaces OC-CO (1.41 Å) son menos concluyentes, ya que son algo mayores que en los valores típicos de los catecolatos (1.32 Å). En las semiquinonas la distancia C-O viene a ser 1.44 Å, siendo 1.53 Å el valor más aceptado para el ligando en forma quinona.<sup>[36]</sup> Una herramienta más rigurosa para asignar el estado de oxidación del ligando catecolato es la función geométrica  $\Delta$ , calculada a partir de las dos distancias C-O y las seis distancias C-C del ligando catecolato.<sup>[42]</sup> Esta función se define (Ec. 1, Esq. 7) como un promedio estadístico de los parámetros individuales  $\Delta_i$  en los que cada uno de los enlaces anteriores se comparan con los enlaces análogos en el catecol y en la *o*-quinona, multiplicados por un factor de normalización -2 que hace que la función tome dicho valor (-2) cuando el ligando es similar al primero y 0 cuando se asemeja a la segunda (Ec. 2). Los coeficientes  $W_i$  asignan un peso estadístico a cada parámetro  $\Delta_i$ , sobre la base del error experimental (desviación estándar,  $\sigma$ ) asociado a la medida de los enlaces. La función  $\Delta$  adopta valores próximos a -2 en los cuatro casos, confirmando así que la estructura de estos complejos es descrita de manera adecuada por la representación **A** de la figura 2. De acuerdo con esto, las longitudes de los enlaces C-C y C=N de los ligandos  $\alpha$ -diimina presentan valores típicos, similares a los que se observan en otros complejos que presentan el mismo tipo de ligando.<sup>[32, 34]</sup>



$$\Delta = \frac{\sum W_i \Delta_i}{\sum W_i} \quad (1)$$

$$\Delta_i = -2 \times \frac{d_i - d_i^{quin}}{d_i^{cat} - d_i^{quin}} \quad (2)$$

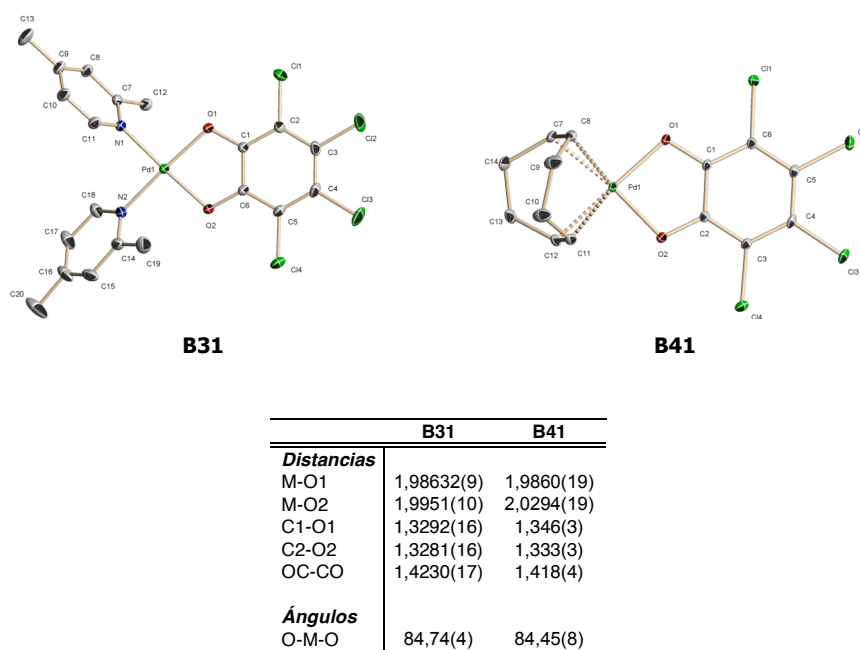
Comp.	$\Delta$
<b>A11</b>	-1.9(2)
<b>A21</b>	-1.9(2)
<b>A13</b>	-1.83(9)
<b>B21</b>	-1.8(1)

**Esquema 7.** Definición de la función geométrica  $\Delta$ , y sus valores para los complejos de catecolato con ligandos  $\alpha$ -diimina.



El complejo **A14** presenta el ligando perfluorocatecolato, al que no resultan aplicables las representaciones **B** y **C**, a pesar de lo cual exhibe una estructura plano-cuadrada. La tendencia a adoptar la configuración de alto espín podría ser atribuida a la capacidad donadora  $\sigma$  del perfluorocatecolato, que podría actuar como un ligando de campo fuerte.<sup>[43]</sup> Esta interpretación estaría de acuerdo con el carácter diamagnético del correspondiente complejo de lutidina, **A34**, a diferencia de los complejos de catecolato, de alto espín. Sin embargo, y en contra de esta interpretación, las distancias de enlace Ni-N en **A14** no presentan diferencias significativas con las de los complejos **A11**, **A21** y **A13**, lo cual parece sugerir que no existen diferencias sustanciales en la capacidad donadora de los ligandos catecolato y perfluoropinacolato. Una explicación alternativa podría ser la existencia de factores estéreos que desestabilicen la configuración tetraédrica, lo cual parece razonable, dado el considerable impedimento que proyectan los sustituyentes  $\text{CF}_3$  hacia las direcciones perpendiculares al plano definido por el grupo diolato.

Para concluir este estudio estructural, se consideró de interés determinar las estructuras de los derivados de paladio **B31** y **B41**, con la esperanza de obtener información adicional que pueda explicar su falta de reactividad. Las estructuras cristalinas de estos compuestos se muestran en la figura 7.



**Figura 7.** Estructuras ORTEP de los complejos **B31** y **B41**

Ambos compuestos presentan geometrías plano-cuadradas, y sus distancias de enlace se pueden considerar normales para este tipo de complejos. El parámetro  $\Delta$  correspondiente al ligando tetraclorocatecolato presenta valores prácticamente idénticos en ambos casos, 1.81(1), que es compatible con la existencia de dicho ligando en forma reducida (-2). Las distancias Pd-N en **B31** son similares a las que se encuentran en el complejo  $\text{PdCl}_2(\alpha\text{-picolina})_2$  (2.038 Å, promedio).<sup>[44]</sup> En el caso del derivado de ciclooctadieno, **B41**, resulta de interés comparar las distancias desde el metal al centro geométrico de los enlaces C=C, así como las de estos últimos, con otros complejos relacionados. Así, las distancias metal-centroide son, en promedio, significativamente más cortas que en el metalacido  $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{cod})$  (2.067 frente a 2.212 Å),<sup>[45]</sup> y más parecidas, aunque también ligeramente menores, a las que se encuentran en el  $\text{PdCl}_2(\text{cod})$  (2.094 Å),<sup>[46]</sup> lo que viene a confirmar la escasa capacidad donadora  $\sigma$  del ligando catecolato, que, posiblemente, presenta también alguna capacidad donadora  $\pi$ . A favor de estas últimas afirmaciones, se pueden citar las longitudes de los enlaces olefínicos, cuya elongación aumenta en el orden **B41** (1.39 Å) >  $\text{PdCl}_2(\text{cod})$  (1.38 Å) >>  $\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{-}o\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{cod})$  (1.34 Å), considerando siempre los valores promedio. Así pues, aunque las estructuras de difracción de rayos X no indican peculiaridades significativas en las estructuras de ambos complejos, sugieren que los ligandos secundarios se encuentran firmemente enlazados al átomo de paladio, posiblemente como resultado del escaso efecto *trans* del ligando catecolato, apuntando así una posible explicación para su aparente falta de reactividad.

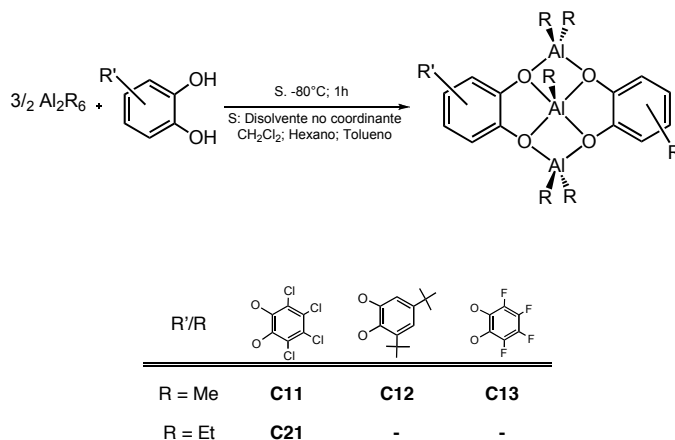
## 2. Complejos organoaluminicos con ligandos diolato

En el sistema catalítico que se esboza al comienzo de esta sección, el cocatalizador es un compuesto organoaluminico que presenta un grupo alquílico transferible, y un ligando diolato, similar a los que entran en la composición de los precursores del catalizador. La estrategia implícita en este diseño asume que la afinidad del aluminio por el grupo diolato conducirá la formación de especies aniónicas aluminato, en tanto que la reducida oxofilia de los elementos níquel y paladio favorecerá la formación de especies alquílicas catalíticamente activas. Uno de los métodos más sencillos y versátiles para la síntesis de alcóxidos organometálicos de aluminio consiste en llevar a cabo la alcoholisis parcial del derivado organoaluminico adecuado, empleando las proporciones estequiométricas de  $\text{AlR}_3$  y alcohol que se adaptan al producto que se desea obtener. En la bibliografía se describen numerosos ejemplos de derivados organoaluminicos con ligandos diolato, los cuales se han preparado de acuerdo con esta metodología en la mayor parte de los casos. En el presente

estudio, hemos investigado la reacción de los dioles anteriormente utilizados en la síntesis de derivados de Ni y Pd con derivados alquílicos de aluminio, trimetilaluminio (TMA) en primer término, y los derivados de etilo (TEA) e isobutilo (TIBA) en algunos casos concretos. Los productos obtenidos con los catecoles difieren de los que se obtienen con el perfluoropinacol, por lo que se discutirán de manera separada.

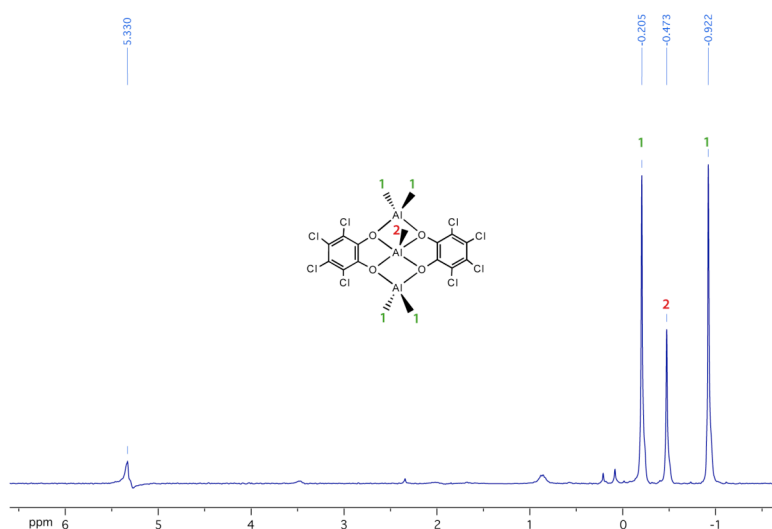
### 2.1. Catecolatos de alquilaluminio

Con objeto de obtener compuestos de composición  $[Al(Me)(catecol)]_n$ , investigamos en primer término la reacción del TMA con catecoles en disolventes no coordinantes (hexano, tolueno o  $CH_2Cl_2$ ). Estas reacciones conducen a la formación de especies trinucleares **C11**, **C12** y **C13** (Esq. 8), independientemente de la relación molar en que se hagan reaccionar ambos reactivos.<sup>[47]</sup> En la bibliografía se han descrito numerosos compuestos de este tipo,<sup>[48]</sup> que contienen fenol u otros dioles.<sup>[49]</sup> Cuando ambos reactivos se introducen en proporción 1:1, los espectros de RMN de  $^1H$  de las mezclas de reacción muestran las resonancias características de estos productos, superpuestas sobre un fondo continuo de señales que corresponden a una mezcla muy compleja de productos. Sin embargo, las reacciones son limpias y selectivas cuando los reactivos se introducen en la proporción estequiométrica TMA:catecol 3:2. El TEA reacciona de manera similar con el tetraclorocatecol, dando origen al compuesto **C21**. Estos compuestos se obtienen como sólidos incoloros, no pirofóricos, pero sensibles al aire.



Esquema 8

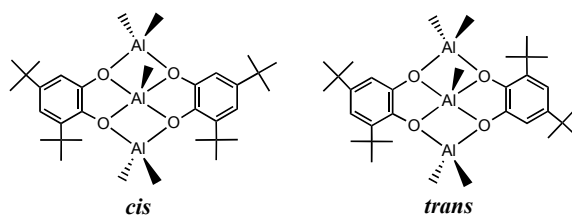
Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los compuestos **C11** y **C13** presentan, en la región de campo alto, tres señales en proporción 2:1:2, correspondientes a los grupos metilo enlazados al aluminio, que se muestran de acuerdo con las estructuras propuestas. En  $^1\text{H}$  (Fig. 8), la señal de intensidad 1 corresponde al grupo metilo enlazado al átomo de aluminio central, y las otras dos a los átomos de aluminio laterales, los cuales se encuentran en posición *syn* o *anti* respecto al primero. Los del derivado de etilo **C21** presentan características similares, si bien en este caso se observan tres grupos etilo inequivalentes. En el espectro de  $^1\text{H}$ , los protones metilénicos no presentan carácter diastereotópico y originan tres cuartetos sencillos (2:2:1), lo cual indica la presencia de un plano de simetría molecular que bisecta dichos grupos.



**Figura 8.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del complejo **C11**.

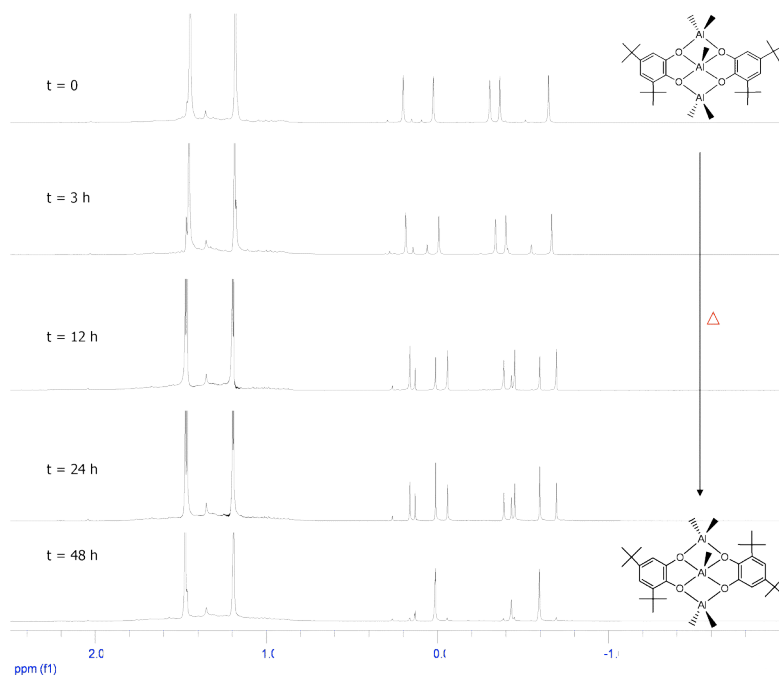
En el caso del derivado del 3,5-di*t*-butilcatecol **C12**, se da una situación particular porque la sustitución en el anillo aromático permite la existencia de dos isómeros, según éstos se dispongan en *cis* o *trans*, tal como se muestra en la figura 9. Cuando la mezcla de reacción de este catecol con TMA se agita a la temperatura ambiente durante un período de tiempo prolongado ( $> 1\text{h}$ ), el producto se presenta como una mezcla de ambos isómeros. La identidad de cada uno de ellos se reconoce sin dificultad en sus espectros de RMN. Los del isómero *trans* son similares a los de los complejos **C11** y **C13**, ya que los grupos  $\text{AlMe}_2$  terminales se relacionan entre sí por medio de una rotación en torno al eje de simetría

principal de la molécula ( $C_2$ ), en tanto que dichos grupos son inequivalentes en el isómero *cis*, y por tanto se observan cinco resonancias de metilo.



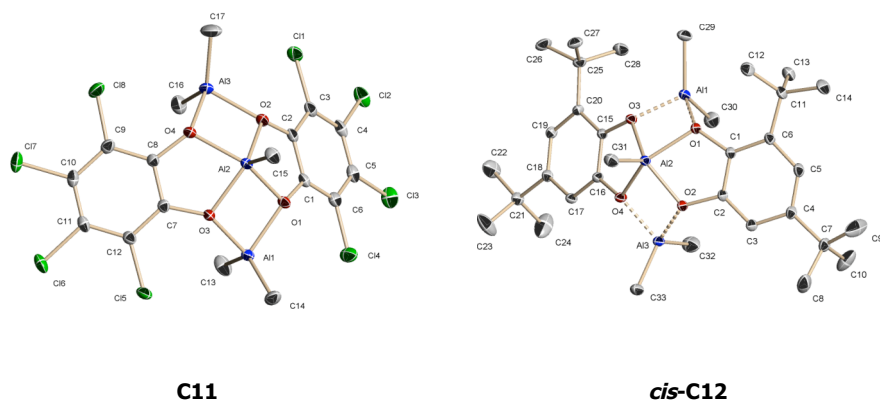
**Figura 9.** Isómeros *cis* y *trans* del complejo **C12**

Cuando la reacción del 3,5-di-*t*-butilcatecol con TMA se lleva a cabo a  $-80^{\circ}\text{C}$ , y la mezcla de reacción se lleva a sequedad sin permitirle alcanzar la temperatura ambiente, se obtiene un producto constituido por el isómero *cis* de manera muy mayoritaria. La recrystalización cuidadosa de las mezclas de isómeros, desde diclorometano concentrado en frío ( $-20^{\circ}\text{C}$ ), permite separar muestras cristalinas puras de este mismo isómero. La configuración de este compuesto es muy estable, incluso en disolución en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a la temperatura ambiente. Al calentar esta disolución a  $50^{\circ}\text{C}$ , se observa su isomerización gradual al isómero *trans*. Al cabo de 48 h, a esta temperatura, el proceso se completa produciendo muestras prácticamente puras de este último isómero (Fig. 10). Estas observaciones indican que, si bien el isómero *cis* puede obtenerse puro bajo condiciones de control cinético, el producto *trans* es termodinámicamente más estable.



**Figura 10.** Evolución del espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto *cis*-**C12** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a  $50^\circ\text{C}$ , mostrando su conversión gradual en el isómero *trans*

En la figura 11 se muestran las representaciones ORTEP de las estructuras de los compuestos **C11** y *cis*-**C12**. Los cristales de ambos compuestos se obtuvieron por recristalización lenta desde diclorometano a  $-20^\circ\text{C}$ . Ambas moléculas presentan estructuras muy parecidas, constituidas por un fragmento pentacoordinado central  $\text{AlMeO}_5$  y dos unidades aproximadamente tetraédricas  $\text{AlMe}_2\text{O}_2$ , enlazadas por dos unidades catecolato que se disponen de manera simétrica, lo que les confiere una forma de cuenco, con el fragmento pentacoordinado situado en el fondo de la cavidad. Las distancias  $\text{Al}(1)\cdots\text{Al}(2)$  y  $\text{Al}(2)\cdots\text{Al}(3)$  son similares (próximas a  $2.9\text{ \AA}$ ), y suficientemente largas para excluir cualquier interacción metal-metal. En ambas moléculas se observa que las distancias  $\text{Al}2\text{-O}2$  y  $\text{Al}2\text{-O}3$ , situadas en *trans*, son algo más cortas que las otras dos ( $\text{Al}2\text{-O}1$  y  $\text{Al}2\text{-O}4$ ), lo que introduce una ligera distorsión de la simetría ideal de estas moléculas ( $C_{2v}$  en el caso de **C11**). En promedio, las distancias  $\text{Al-O}$  son muy similares entre sí (aprox.  $1.90\text{ \AA}$ ), independientemente de que estas impliquen átomo central o los terminales. Tampoco se observan diferencias significativas al comparar dichas distancias en **C11** y **C12**, a pesar de que el fragmento tetraclorocatecolato debe presentar un carácter apreciablemente más electronegativo y menos donador.

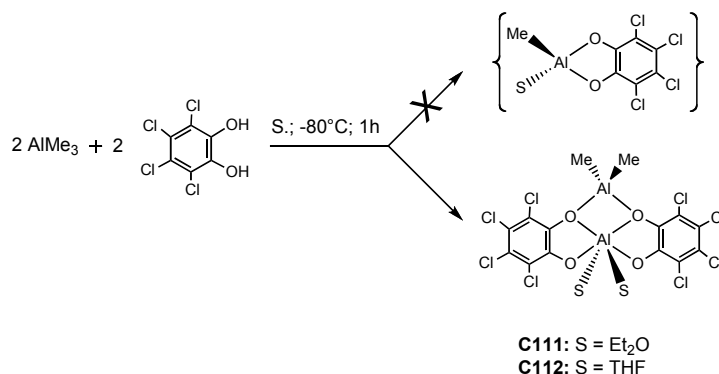


Distancias (Å)	C11	C12	Ángulos (°)	C11	C12
Al(1)-O(1)	1,9069(11)	1,8751(12)	O(3)-Al(1)-O(1)	78.67(4)	82.75(5)
Al(1)-O(3)	1,8930(10)	1,8795(11)	O(3)-Al(2)-O(2)	129.85(4)	77.30(5)
Al(2)-O(3)	1,8965(10)	1,8723(12)	O(3)-Al(2)-O(4)	83.43(4)	133.70(5)
Al(2)-O(2)	1,8982(10)	1,8903(11)	O(2)-Al(2)-O(4)	78.33(4)	83.72(5)
Al(2)-O(4)	1,9199(10)	1,9029(11)	O(3)-Al(2)-O(1)	78.21(4)	83.29(5)
Al(2)-O(1)	1,9220(10)	1,9181(11)	O(2)-Al(2)-O(1)	83.62(4)	134.86(5)
Al(3)-O(4)	1,8975(11)	1,8453(11)	O(4)-Al(2)-O(1)	136.21(4)	81.01(5)
Al(3)-O(2)	1,9006(10)	1,8550(12)	O(4)-Al(3)-O(2)	78.83(4)	78.85(5)
O(3)-C(7)	1,3599(16)	1,4092(18)			
O(2)-C(2)	1,3642(17)	1,3786(16)			
O(4)-C(8)	1,3643(17)	1,4088(16)			
O(1)-C(1)	1,3642(16)	1,3764(17)			
C(7)-C(8)	1,4003(16)	1,403(2)			
C(1)-C(2)	1,3959(17)	1,394(2)			

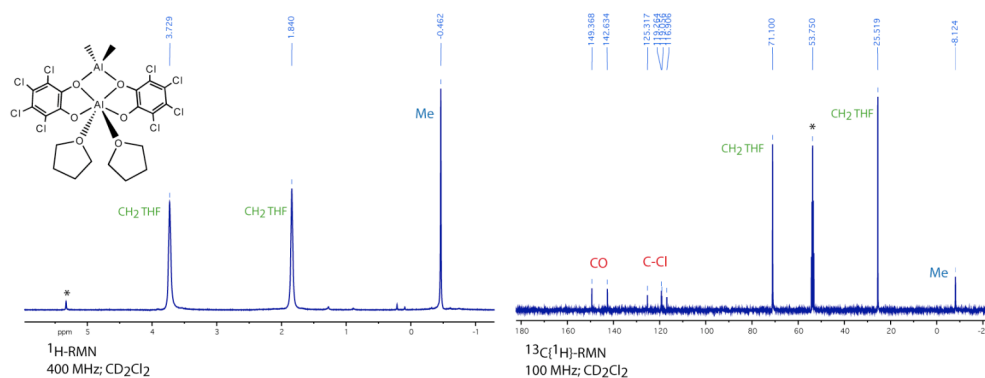
**Figura 11.** Representaciones ORTEP de **C11** y **C12 cis**. Tabla de distancias y ángulos seleccionados

En la bibliografía existen numerosos ejemplos de alquildiolatos de aluminio monómeros, en los que la esfera de coordinación del átomo central se completa con un ligando adicional. Algunos de estos compuestos se pueden obtener de manera directa llevando a cabo la síntesis en un disolvente con capacidad de coordinación, y en estos casos el ligando adicional es una molécula de dicho disolvente.<sup>[50]</sup> Con el fin de obtener diolatos de alquilaluminio mononucleares de composición  $\text{AlMe}(\text{O}-\text{O})(\text{S})$ , estudiamos la reacción del tetraclorocatecol con TMA en presencia de  $\text{Et}_2\text{O}$  o THF (Esq. 9). Éstas conducen a la formación de sendos productos incoloros, **C111** y **C112** con buen rendimiento, cuyos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  indican la presencia de un grupo metilo y del ligando éter en proporción 1:1, en buen acuerdo con el objetivo buscado (Fig. 12). Sin embargo, en contra de lo esperado, sus espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  presentan un total de seis señales para los átomos de carbono aromáticos del anillo de tetraclorocatecol, que indican que estas moléculas no son simétricas. Para explicar esta característica, es necesario admitir que dichos compuestos poseen una estructura más compleja, de tipo bi- o polinuclear. Un estudio de difracción de

rayos X de monocristal ha permitido establecer que el compuesto **C111** presenta la estructura binuclear que se muestra en el esquema 9, y no resulta arriesgado proponer una análoga para el derivado **C112**.



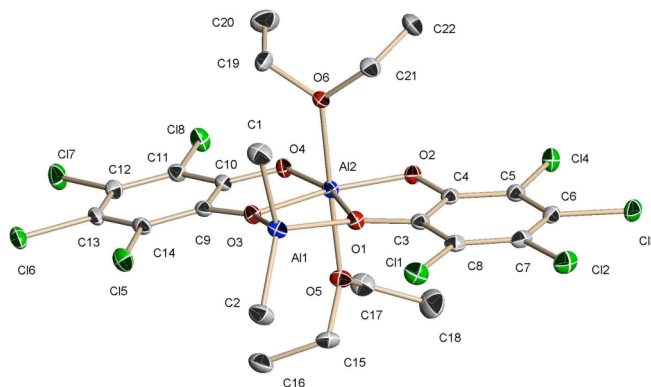
Esquema 9

Figura 12. Espectros de RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del compuesto **C112**

La molécula de **C111** (Fig. 13) presenta un átomo de aluminio central en un entorno hexacoordinado y un fragmento terminal AlMe<sub>2</sub>, cuyas geometrías son aproximadamente octaédrica y la tetraédrica, respectivamente. En términos generales, esta configuración se puede considerar relacionada con la del derivado trinuclear **C11**. El octaedro AlO<sub>6</sub> presenta distorsiones significativas en su geometría, ya que las distancias de los enlaces Al2-O2 y Al2-O4 (terminales) (1.80 Å) son más cortas que las que forman puente con Al(1) (1.92 Å),



en tanto que, como cabría esperar, las distancias Al2-O5 y Al2-O6, que implican a las moléculas de éter, son aún más largas (2.02 Å). Por otra parte, el fragmento AlMe<sub>2</sub> terminal presenta distancias y ángulos de enlace muy parecidos a los que se observan en los compuestos trinucleares. En conjunto, el fragmento Al<sub>2</sub>(cat)<sub>2</sub> es prácticamente plano y perpendicular al eje formado por ambos ligandos Et<sub>2</sub>O.

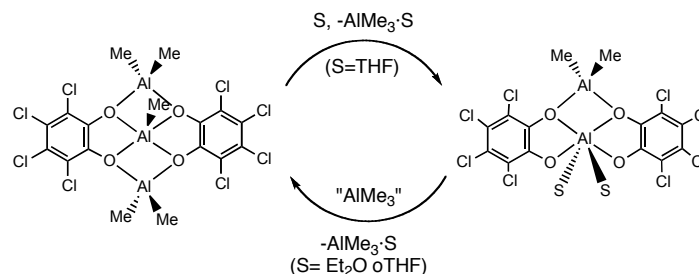


Distancias (Å)	C111	Ángulos (°)	C111
Al(1)-O(3)	1.8748(10)	O(2)-Al(2)-O(4)	109.90(5)
Al(1)-O(1)	1.8791(11)	O(2)-Al(2)-O(3)	162.78(5)
Al(2)-O(2)	1.7965(10)	O(4)-Al(2)-O(3)	87.28(4)
Al(2)-O(4)	1.7977(10)	O(2)-Al(2)-O(1)	87.14(4)
Al(2)-O(3)	1.9171(10)	O(4)-Al(2)-O(1)	162.91(5)
Al(2)-O(1)	1.9227(10)	O(3)-Al(2)-O(1)	75.65(4)
Al(2)-O(6)	2.0241(10)	O(2)-Al(2)-O(6)	89.83(4)
Al(2)-O(5)	2.0373(10)	O(3)-Al(2)-O(5)	90.07(4)
		O(6)-Al(2)-O(5)	178.13(5)

**Figura 13.** Vista ORTEP del complejo **C111** y tabla de distancias y ángulos seleccionados

La formación de las especies **C111** y **C112** plantea la cuestión de su interconvertibilidad con el compuesto trinuclear **C11**. Desde un punto de vista formal, este proceso implicaría la adición de una unidad AlMe<sub>3</sub> y la pérdida de ambas moléculas donadoras (Esq. 10). En efecto, se puede comprobar que la adición de un exceso de TMA a una disolución de **C111** en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> conduce a la formación de **C11**, liberándose ambas moléculas de éter, probablemente en forma de AlMe<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O. Sin embargo, el compuesto **C11** se puede recuperar inalterado tras disolverlo en Et<sub>2</sub>O puro, lo que indica que el proceso contrario (su conversión en **C111**, con eliminación de AlMe<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O) no ocurre fácilmente. En cambio, el compuesto **C11** reacciona con THF en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de manera cuantitativa para dar **C112** y AlMe<sub>3</sub>·THF. Estos resultados contrastan con el comportamiento del derivado de catecolato Al<sub>3</sub>Me<sub>5</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (análogo a **C11**), el cual se descompone en presencia de Et<sub>2</sub>O,

THF o piridina, con formación de los correspondientes aductos  $\text{AlMe}_3\text{L}$  y de productos insolubles y amorfos, que no han sido caracterizados.<sup>[51]</sup> La estabilidad de los complejos de tetraclorocatecolato de alquilaluminio frente a moléculas polares potencialmente donadoras constituye una característica importante en relación con su uso como cocatalizadores.

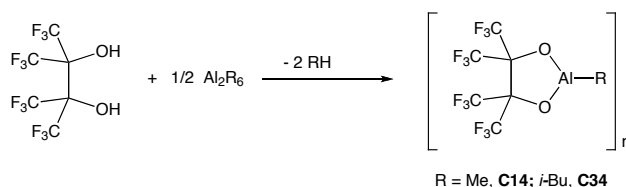


Esquema 10

## 2.2. Perfluoropinacولات de Aluminio

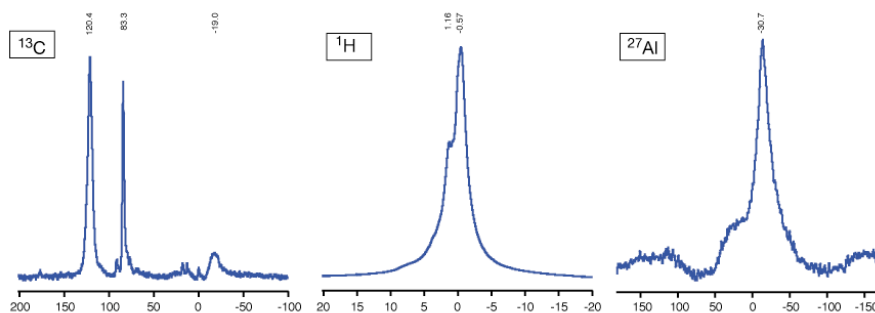
Los ligandos que presentan esqueletos de tipo glicol presentan un cierto parecido estructural con los catecoles, por lo que en principio se puede esperar que los complejos con aluminio de ambos tipos de diolatos presenten estructuras semejantes. Los ejemplos de los primeros no abundan en la bibliografía, aunque se han descrito algunos ejemplos de complejos trinucleares derivados del etilenglicol y del tetrafenilpinacol, que pertenecen al mismo tipo estructural que los catecolatos trinucleares.<sup>[52]</sup> El ligando perfluoropinacolato, aunque similar a estos últimos, se encuentra prácticamente inédito en lo que respecta a la química organometálica del aluminio. El diol presenta un carácter ácido marcado ( $\text{pK}_a = 5.95$ ), y es por tanto muy reactivo. El trabajo que se describe en este apartado es el resultado de la labor conjunta realizada en nuestro grupo de investigación por el autor y del Ldo. A. M. Naz.

Siguiendo la misma línea de trabajo emprendida con los derivados del catecol, investigamos en primer término la reacción del perfluoropinacol con alquillos de aluminio (TMA o TIBA) en disolventes no donadores. Cuando estas reacciones se llevan a cabo en hexano tiene lugar la precipitación de sólidos insolubles de color rojo (**C14** y **C34**, respectivamente), muy sensibles al aire (Esq. 11). Estos compuestos son insolubles en disolventes no donadores, y no fue posible obtener datos analíticos reproducibles.



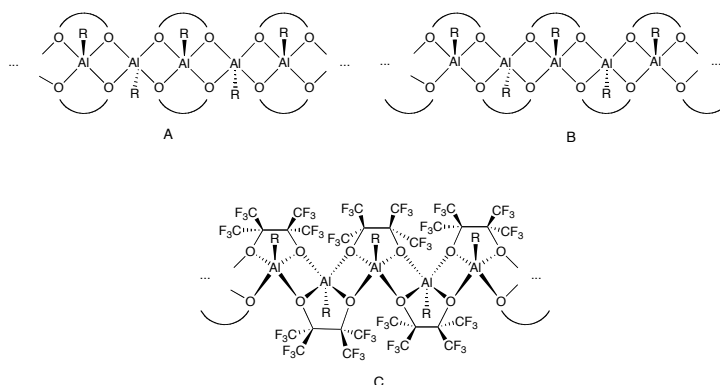
Esquema 11

La insolubilidad de estos compuestos en los disolventes orgánicos no donadores más comunes ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$ ), impide registrar sus espectros de RMN en disolución, por lo que se han obtenido en estado sólido por medio de la técnica de rotación de ángulo mágico. La figura 14 muestra los espectros de  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{27}\text{Al}$  del compuesto **C14**. En el espectro de carbono se observan tres señales a  $\delta$  128.4, 83.3 y -19.0 ppm, que se pueden asignar, respectivamente a los átomos de carbono de los grupos  $\text{CF}_3$ , del esqueleto del perfluoropincacol y al grupo metilo enlazado al átomo de aluminio. La señal asignada a los grupos trifluorometilo presenta una anchura considerable ( $\Delta\nu_{1/2} \approx 700$  Hz), debido a los acoplamientos no resueltos con los átomos de  $^{19}\text{F}$ , pero su forma bien definida sugiere que estos grupos son químicamente equivalentes. Las intensidades relativas de las tres resonancias sugieren que el compuesto contiene un grupo metilo por cada unidad de perfluoropinacolato. El espectro de protón presenta una señal principal situada a  $\delta$  -0.57 ppm asignable al grupo metilo, y un pico secundario a 1.16, que podría ser debido al deterioro parcial de la muestra. El espectro de  $^{27}\text{Al}$  es también informativo ya que contiene una sola resonancia a campo relativamente alto ( $\delta$  -30 ppm), lo cual estaría de acuerdo con la existencia de un solo tipo de entorno de coordinación, penta o hexacoordinado.<sup>[53]</sup> Los espectros de **C34** resultan menos concluyentes, posiblemente debido a las diferentes conformaciones que puede adoptar el grupo *i*-Bu. El espectro de  $^1\text{H}$  es ancho y mal definido, pero los de  $^{19}\text{F}$  y  $^{27}\text{Al}$  presentan una única resonancia, lo cual sugiere que también en este compuesto presenta un grado de simetría elevado. La resonancia de  $^{27}\text{Al}$  aparece a campo más alto que en **C14** (-9.4 ppm), pero este dato es también compatible con un centro de aluminio penta- o hexacoordinado.



**Figura 14.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{27}\text{Al}$  del compuesto **C14**.

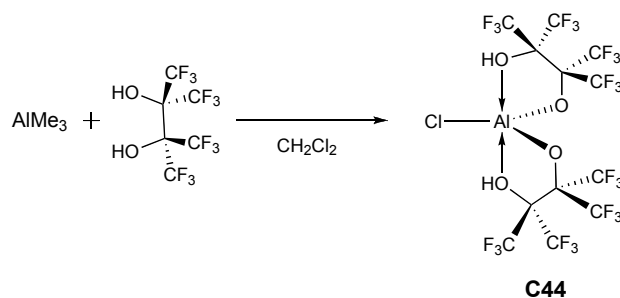
El comportamiento del perfluoropinacol en estas reacciones recuerda los resultados obtenidos por Barron en su estudio de la reacción del etilenglicol con  $\text{Al}(\text{tBu})_3$ . En este caso también se producen productos insolubles descritos como “aluconas”, o polialquil(alcóxidos) de aluminio, para los que se proponen las estructuras A o B (Fig. 15). En nuestro caso, la estructura B parece más probable, ya que en ella todos los grupos  $\text{CF}_3$  y los centros de Al son equivalentes (C).



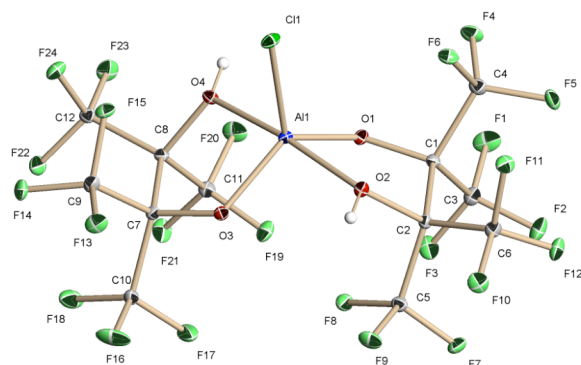
**Figura 15.** A y B: posibles estructuras propuestas por Barron para los polímeros de tipo alucona. C, estructura de tipo B propuesta para los compuestos **C14** y **C34**

Cuando la reacción del perfluoropinacol con TMA se emplean disolventes distintos del hexano, se obtienen resultados muy diferentes. En diclorometano, se obtiene una disolución de color rojo intenso que, al ser enfriada a  $-20^\circ\text{C}$  durante la noche, proporciona cristales del compuesto **C44** de color rojo intenso (Esq. 12). La estructura cristalina de este

compuesto (Fig. 16) indica que se trata de un producto muy diferente del buscado, que resulta (al menos en parte), de una reacción secundaria con el disolvente, ya que el grupo metilo ha sido reemplazado por un átomo de cloro. **C44** también presenta dos unidades del diol, las cuales conservan un grupo OH. El átomo de aluminio central presenta un entorno de coordinación de tipo bipiramidal trigonal, con los tres ligandos aniónicos ( $\text{RO}^-$  y  $\text{Cl}^-$ ) situados en el plano ecuatorial y los grupos OH en las posiciones axiales.



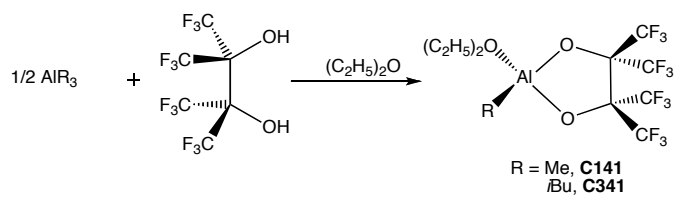
Esquema 12



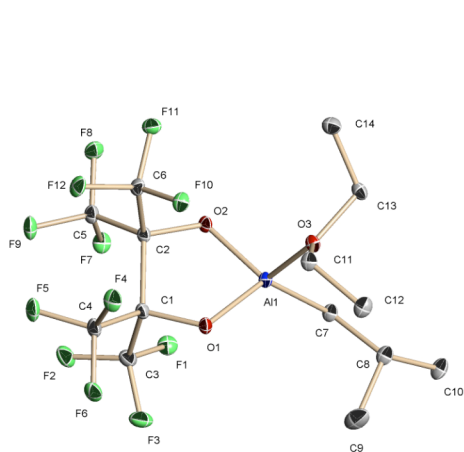
Distancias (Å)	C44	Ángulos (°)	C44
Al(1)-O(1)	1.7386(13)	O(1)-Al(1)-O(3)	120.90(7)
Al(1)-O(3)	1.7422(14)	O(1)-Al(1)-O(2)	82.08(6)
Al(1)-O(2)	1.9840(15)	O(3)-Al(1)-O(2)	94.00(6)
Al(1)-O(4)	1.9946(15)	O(1)-Al(1)-O(4)	94.23(7)
Al(1)-Cl(1)	2.1837(7)	O(3)-Al(1)-O(4)	81.93(6)
		O(2)-Al(1)-O(4)	172.17(6)

Figura 16. Estructura cristalina del compuesto **C44**

La reacción del TMA o el TIBA con perfluoropinacol en presencia de éter dietílico conduce a la formación de sendos productos que contienen una molécula de éter coordinada, **C141** y **C341** (Esq. 13), cuyos datos analíticos están de acuerdo con la composición  $\text{AlMe(perfluoropinacol)(Et}_2\text{O)}$ . La composición del derivado de isobutilo se ve confirmada por su estructura de difracción de rayos X (Fig. 17). Sus espectros de RMN en  $\text{C}_6\text{D}_6$ , indican la presencia de un grupo isobutilo en un entorno de elevada simetría (ya que los grupos metilo o los átomos de hidrógeno del metileno no presentan carácter diastereotópico), y de un ligando  $\text{Et}_2\text{O}$  en proporción 1:1. Estas características indican que la estructura observada en estado sólido se mantiene en disolución. En contraste con lo anterior, los espectros del compuesto **C141** en  $\text{C}_6\text{D}_6$  son complejos y su apariencia depende de la concentración de la muestra lo que sugiere la presencia de múltiples especies. Con objeto de comprobar si estos espectros variables son originados por una única especie presente en el estado sólido, se volvieron a registrar empleando piridina- $d_5$  como disolvente. En estas condiciones, se observa una única especie cuyo espectro de protón presenta dos grupos metilo inequivalentes en proporción 1:1 a  $\delta$  -0.44 y -0.70 ppm, junto con las señales agudas y bien definidas del éter dietílico libre, en tanto que el espectro de  $^{19}\text{F}$  muestra dos señales a  $\delta$  6.49 y 6.01 ppm. Aunque la estructura de la especie química responsable de este espectro no resulta evidente (posiblemente se trate de una especie binuclear con piridina coordinada), su formación confirma que **C141** es un compuesto de composición bien definida. Los intentos realizados para obtener cristales de **C141** para difracción de rayos X condujeron al aislamiento del complejo **C141'** cuya estructura se muestra en la figura 18. La molécula presenta tres unidades  $\text{Al(Me)}$  enlazadas a un átomo de oxígeno central. Dos de estas unidades comparten un ligando perfluoropinacolato, que actúa de puente entre ambas, y sus esferas de coordinación se completan con sendos ligandos  $\text{Et}_2\text{O}$ . Una segunda molécula de diolato quelata al tercer átomo de aluminio. Aunque los datos analíticos calculados para esta estructura (C, 28.93; H, 3.06) no se alejan mucho de los valores experimentales (C 29.58, H, 2.64), lo más probable es que no sea representativa del producto principal, ya que su composición no es compatible con los espectros de RMN registrados en piridina- $d_5$ . Se podría interpretar la estructura del compuesto trinuclear como el resultado de la sustitución de un dianión perfluoropinacolato de **C141** por un anión oxo ( $\text{O}^-$ ), que posiblemente procede de pequeñas cantidades de agua presentes en el medio de reacción.

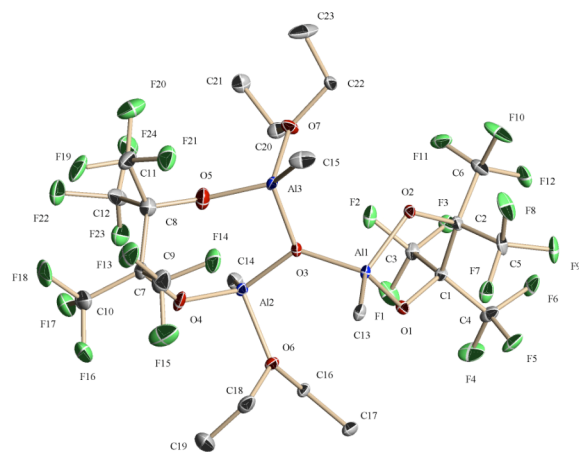


Esquema 13



Distancias (Å)	C341	Ángulos (°)	C341
Al(1)-O(1)	1.777(3)	O(1)-Al(1)-O(2)	91.653(7)
Al(1)-O(2)	1.775(4)	O(3)-Al(1)-C(7)	106.114(6)
Al(1)-O(3)	1.860(5)	O(1)-O(2)-C(7)-O(3)	77.742(6)
Al(1)-C(7)	1.948(5)		

**Figura 17.** Estructura cristalina del compuesto **C341**



Distancias (Å)	C141'	Ángulos (°)	C141'
Al(1)-O(1)	1.784(3)	Al(3)-O(3)-Al(1)	117.87(8)
Al(1)-O(3)	1.796(2)	Al(3)-O(3)-Al(2)	112.24(9)
Al(2)-O(3)	1.798(2)	Al(2)-O(3)-Al(1)	128.84(7)
Al(2)-O(4)	1.762(3)		
Al(3)-O(3)	1.774(4)		

**Figura 18.** Estructura cristalina del compuesto **C141'**

## B. Catálisis

### 1. Polimerización de etileno

El presente estudio se ha dividido en dos partes: En la primera de ellas se ha evaluado la efectividad de los sistemas catalíticos generados con pre- y co-catalizadores que contienen el ligando tetraclorocatecol en función de las proporciones de ambos componentes y comparándolos con los sistemas convencionales basados en el uso de MMAO. En la segunda parte, se generaliza el estudio a otros sistemas que contienen distintos ligandos diolato, con objeto de establecer la influencia de éstos.

#### *1.1. Catalizadores de polimerización de etileno basados en la transferencia de tetraclorocatecolato.*

Para evaluar la eficacia de la transferencia de catecolato como método para la generación de catalizadores de polimerización, estudiamos de manera sistemática los sistemas formados por la combinación de los catalizadores de níquel **A11** y **A21**, y de paladio **B11** y **B21** con MMAO y con el cocatalizador **C11** en diferentes proporciones. En estos experimentos se mantuvieron constantes otros parámetros experimentales, como la presión, la temperatura y la concentración del precatalizador. Asimismo, y con objeto de situar nuestros resultados en un contexto de referencia, ensayamos los sistemas catalíticos investigados por Brookhart, empleando los complejos halogenados de níquel **A11** y **A21** en combinación con MMAO bajo las mismas condiciones experimentales empleadas con los complejos de tetraclorocatecolato. Los resultados de este estudio se presentan en la tabla 1.



	Precat.	Cocat.	Cocat/ Precat	T (min)	PE (g)	Actividad Kg PE/mol·h	T <sub>1/2</sub> <sup>[a]</sup>	Mn x10 <sup>-4</sup>	Mw x10 <sup>-4</sup>	Mw/Mn	Me /1000C
1	<b>A1</b>	<b>C11</b>	3	20	—	13 <sup>[b]</sup>	-	6,37	30,70	4,80	14,00
2	<b>A1</b>	<b>C11</b>	10	20	—	60 <sup>[b]</sup>	-	5,82	23,03	3,90	12,00
3	<b>A1</b>	MMAO	30	20	0,00	0	-	-	-	-	-
4	<b>A1</b>	MMAO	1000	20	3,40	2550	3,70	2,25	7,81	3,50	47,00
5	<b>A11</b>	<b>C11</b>	1	50	0,77	231	-	5,85	33,40	5,70	9,00
6	<b>A11</b>	<b>C11</b>	2	25	1,30	780	-	4,24	21,40	5,00	17,00
7	<b>A11</b>	<b>C11</b>	3	20	1,80	1350	6,60	4,74	23,77	5,00	22,00
8	<b>A11</b>	<b>C11</b>	10	20	3,19	2392	6,80	3,18	9,75	3,10	59,00
9	<b>A11</b>	<b>C21</b>	3	20	0,60	450	2,3	7,05	28,00	4,0	7
10	<b>A11</b>	<b>C21</b>	10	25	0,80	480	3,2	3,54	19,48	5,5	15
11	<b>A11</b>	MMAO	30	20	0,00	0	-	-	-	-	-
12	<b>A11</b>	MMAO	1000	20	3,60	2700	5,70	2,15	6,71	3,10	45,00
13	<b>A2</b>	<b>C11</b>	3	25	0,00	0	-	-	-	-	-
14	<b>A2</b>	<b>C11</b>	10	25	0,00	0	-	-	-	-	-
15	<b>A2</b>	MMAO	30	25	0,00	0	-	-	-	-	-
16	<b>A2</b>	MMAO	1000	25	2,60	1560	11,00	30,80	69,80	2,30	92,00
17	<b>A21</b>	<b>C11</b>	1	45	0,00	0	-	-	-	-	-
18	<b>A21</b>	<b>C11</b>	2	30	0,09	45	-	-	-	-	-
19	<b>A21</b>	<b>C11</b>	3	25	0,28	168	8,40	-	-	-	-
20	<b>A21</b>	<b>C11</b>	8	25	1,15	690	11,00	26,54	66,84	2,50	78,00
21	<b>A21</b>	MMAO	30	20	0,00	0	-	-	-	-	-
22	<b>A21</b>	MMAO	1000	20	1,68	1470	9,80	26,20	68,20	2,50	87,00
23	<b>B11</b>	<b>C11</b>	1	60	—	2,9 <sup>[b]</sup>	-	-	-	-	-
24	<b>B11</b>	<b>C11</b>	3	60	0,50	25	-	-	-	-	-
25	<b>B11</b>	<b>C11</b>	5	60	0,85	43	∞	-	-	-	-
26	<b>B11</b>	MMAO	1000	60	0,60	30	67,00	-	-	-	-
27	<b>B21</b>	<b>C11</b>	1	120	1,39	35	-	18,90	54,10	2,90	88,00
28	<b>B21</b>	<b>C11</b>	2	120	2,62	66	-	10,70	31,20	2,20	92,00
29	<b>B21</b>	<b>C11</b>	3	120	3,70	93	∞	14,70	61,10	4,20	88,00
30	<b>B21</b>	<b>C11</b>	10	120	4,59	115	489,00	14,40	40,50	2,80	91,00
31	<b>B21</b>	MMAO	30	120	0,70	18	-	-	-	-	-
32	<b>B21</b>	MMAO	1000	120	3,75	94	62,00	18,20	46,30	2,60	100,00

Condiciones experimentales: Tolueno 50 mL; 30°C; 5 bar; Catalizador 4  $\mu$ mol (Ni) o 20  $\mu$ mol (Pd)

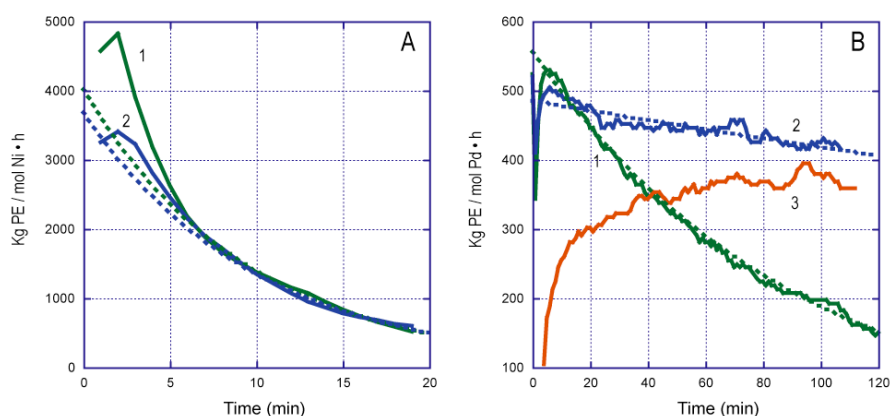
[a] Vida media del catalizador en minutos, calculado a partir de las curvas de consumo de etileno

[b] Actividades estimadas a partir de las curvas de consumo de etileno

**Tabla 1.** Experimentos de polimerización de etileno

El tratamiento de los complejos de catecolato con 1000 eq. de MMAO da lugar a la formación de sistemas que catalizan la polimerización del etileno. En comparación con los complejos halogenados **A1** y **A2**, la actividad de los catecolatos **A11** y **A21** es muy parecido o levemente superior (comparar las entradas 4 / 12 y 16 / 22 de la Tabla 1). El peso molecular y el grado de ramificación de los polímeros producidos por ambos tipos de precursores son similares en términos generales, lo que indica que ambos llevan al mismo tipo de especie catalítica. Los complejos de paladio **B11** y **B21** se activan también con MMAO (entradas 26, 31 y 32). Estos resultados demuestran que el ligando tetraclorocatecolato es transferido de manera eficaz al catalizador desde los átomos de níquel o paladio.

Cuando las disoluciones azules de los complejos de catecolato de níquel se exponen al MMAO, tiene lugar un viraje instantáneo del color hacia el malva, que marca el inicio de la reacción de polimerización. Al emplear el complejo **C11** como cocatalizador se aprecian cambios similares, lo que indica que el proceso de activación es también rápido en este caso. El compuesto **C21** también activa el complejo **A11**, aunque no tan eficazmente como **C11** (ver entradas 9 y 10). Partiendo de los datos de consumo de etileno, se pueden calcular las correspondientes curvas de actividad, que describen de manera precisa el transcurso de los experimentos. En la figura 19 se muestran algunas de estas curvas a modo de ejemplo.



**Figura 19.** Curvas de actividad catalítica frente al tiempo. Catalizador (A) **A11** (B) **B21**.

1: MMAO Al/M = 1000; 2: C11 Al/M = 10; 3: C11 Al/M = 3.

Las líneas sólidas representan los valores calculados y las líneas de punto el ajuste de los datos a cinéticas al primer orden.

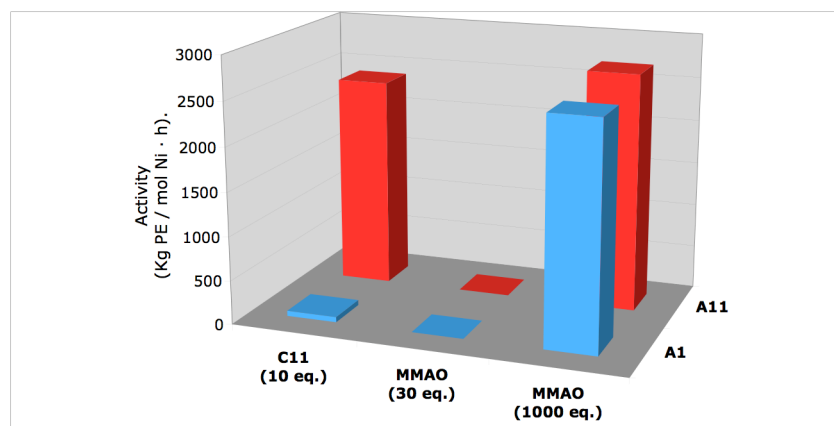
Las curvas anteriores muestran un perfil característico debido a la desactivación del catalizador. Tras la fuerte producción de calor inicial tiene lugar dicha desactivación. Al transcurrir algunos minutos, el sistema alcanza el equilibrio térmico y las curvas de actividad se pueden ajustar razonablemente con funciones exponenciales que equivalen a una ley cinética de primer orden. Este tratamiento permite estimar el tiempo de vida media del catalizador ( $T_{1/2}$ ) bajo las condiciones del experimento. Este parámetro que se recoge en la tabla 1. Bajo las condiciones de nuestros experimentos, los complejos **A2** y **A21**, que presentan sustituyentes 2,6-diisopropilfenilo, presentan actividades catalíticas globales menores que **A1** y **A11** (en que contienen grupos 2,6-dimetilfenilo), pero los primeros

presentan tiempos de vida media más largos, que se pueden atribuir a la mejor protección estérea que proporcionan los sustituyentes arílicos más voluminosos. El empleo de MMAO en gran exceso no mejora la estabilidad del sistema catalítico que se obtiene con **C11** con proporciones Al/M mucho menores. Esto es probablemente debido a que el efecto de purificación (o “*scavenging*”) que ejerce el alumoxano no resulta tan importante para mantener la actividad catalítica de los catalizadores de Ni y Pd como lo es en otros sistemas menos tolerantes a las impurezas de tipo polar.

El compuesto **C11** activa también con gran eficacia los complejos de paladio **B11** y **B21**, y en este caso es el complejo más voluminoso el que registra mayores actividades. El seguimiento del consumo de etileno indica que el proceso de iniciación es más suave con los derivados de paladio que los de níquel, de tal modo que el máximo nivel de actividad se alcanza después de algunos minutos de poner en contacto ambos componentes, aunque se empleen relaciones Al/Pd comparativamente altas (Fig. 19, B). Los catalizadores de paladio pueden ser activados por cantidades pequeñas de **C11**, pero en estos casos la etapa de activación transcurre muy despacio, como indica el aumento gradual de la actividad a lo largo del experimento (curva 3, Fig. 19 B). Aunque mucho menos activos que los complejos de níquel, los de paladio presentan tiempos de vida mucho más extendidos. Aparentemente, la estabilidad del sistema de paladio se ve favorecida por cargas bajas de cocatalizador. Por esta razón, el uso de **C11** proporciona tiempos de vida muy largos, en contraste con el MMAO, que al ser empleado en gran exceso, favorece la degradación del catalizador. Esto explica la menor productividad global que se obtiene con este segundo cocatalizador.

La eficacia del cocatalizador **C11** permite obtener niveles de actividad catalítica significativos incluso cuando se emplea en cantidades equimoleculares frente a los complejos de Ni y Pd. La productividad de los compuestos **A11**, **B11** y **B21** crece al aumentar la relación Al/M, pero cuando esta sobrepasa el valor 9 (3:1 en número de moles) este incremento se hace menos pronunciado. El catalizador **A21** se comporta de un modo algo diferente, ya que su actividad catalítica aumenta de manera lineal con la relación Al/M. Esto es debido a que, al verse dificultada la iniciación de este catalizador por su considerable impedimento estéreo, el número de moléculas de precursor que llegan a activarse no llega a ser una fracción representativa del total aunque **C11** se encuentre en relación Al/M = 30. Si se tiene en cuenta la baja relación Al/M en el que se emplea, el compuesto **C11** se comporta como un cocatalizador mucho más eficaz que el MMAO. En igualdad de condiciones, incluso para la relación Al/M más alta empleada con **C11** (30), el MMAO es prácticamente incapaz de activar ninguno de los catalizadores empleados en este estudio. Por otra parte, la eficacia del cocatalizador sólo se manifiesta frente a los

precursores catalíticos que contienen ligandos catecolato, y por el contrario es casi inactivo frente a los complejos halogenados **A1** o **A2**. Estas observaciones, que se representan de manera gráfica en la figura 20, apoyan la idea de que el uso combinado de precursores catalíticos y cocatalizadores que contienen el ligando catecolato se beneficia de una sinergia especial. Este efecto sinérgico probablemente resulta de los factores que consideramos en el diseño de este sistema: la mayor reactividad de los enlaces M-O, y la formación de pares iónicos estables que contienen un anión dotado de baja capacidad de coordinación. La identidad de estos pares iónicos será investigada en un apartado posterior.



**Figura 20.** Comparación de las actividades catalíticas de los complejos de níquel catecolato **A11** y dihaluro **A1** bajo la activación de MMAO o de **C11**

Además del efecto de la concentración del cocatalizador sobre la velocidad del proceso de polimerización, éste influye también sobre la estructura del polietileno producido, en especial en el caso de **A11**. Al comparar las entradas 5-8 de la tabla 1, se observa que, a medida aumenta la relación **C11/A11**, tiene lugar un aumento gradual del número de ramas y un descenso del peso molecular ( $M_n$ ), mientras que el índice de polidespersidad se mantiene constante. En comparación, los polímeros producidos con MMAO presentan de manera invariable pesos moleculares menores y mayor número de ramas. Esta observación es consistente con la anterior, ya que el MMAO se usa con relaciones Al/M elevadas.

Aunque la polimerización del etileno catalizada por complejos de Ni y Pd con ligandos  $\alpha$ -diimina ha sido estudiada con gran detalle en la mayor parte de sus aspectos, el efecto de la relación catalizador/cocatalizador no ha recibido gran atención. En la mayor parte de los

trabajos publicados en este campo se asume que la activación de estos catalizadores requiere grandes cantidades de alumoxano (en general en torno a 1000 eq.). Los posibles efectos del cocatalizador sobre el peso molecular o el grado de ramificación del polímero han pasado prácticamente desapercibidos, si bien algunos autores han observado efectos similares a los que detectamos con los catalizadores **A1** y **A11**.<sup>[54]</sup> El descenso del peso molecular podría explicarse como el resultado de una aumento de la tasa de la transferencia de la cadena desde el catalizador al aluminio, como se ha podido constatar en el caso de los catalizadores de hierro con ligandos bis(imino)piridina.<sup>[55]</sup> Sin embargo, el aumento del grado de ramificación resulta más difícil de justificar. No obstante, los resultados observados se podrían explicar teniendo en cuenta que la temperatura interna del reactor puede aumentar considerablemente en el curso del experimento, en especial en aquellos casos en los que la actividad catalítica es más elevada. El aumento de la temperatura influye de manera muy notable en las características de los polímeros producidos por los catalizadores de níquel con ligandos  $\alpha$ -diimina, disminuyendo su peso molecular e incrementando el número de ramas. Así pues, los efectos observados podrían ser atribuidos al efecto térmico derivado del aumento de la actividad a medida que aumenta la dosis de cocatalizador. De acuerdo con esta explicación, no resulta extraño que estos efectos resulten más marcados en el caso del catalizador **A11**, ya que es el que muestra actividades más elevadas. Sin embargo, los datos de que disponemos no permiten descartar la influencia de otros efectos más complejos, como los debidos a la transferencia de cadena al aluminio (antes mencionada), o la interacción de la especie catalítica con su contraanión, o con el propio agente cocatalizador.

### *1.2. Polimerización con sistemas que presentan diferentes ligandos diolato*

En el sistema catalítico que estamos estudiando, ligando diolato desempeña un papel fundamental a dos niveles diferentes. En primer lugar, determina la reactividad del precursor catalítico, y por lo tanto, la facilidad con la que este se transforma en la especie activa. En general, este proceso de activación es mucho más lento que el proceso de polimerización en si mismo, y por tanto controla en buena medida la eficacia del catalizador en su conjunto. En segundo lugar, las propiedades del contraanión que se genera en el proceso de activación serán determinadas de manera principal por el fragmento diolato. La capacidad del anión para interaccionar con el fragmento catiónico constituye uno de los principales factores limitantes en la actividad del catalizador, y puede influir también en la estructura del polímero que se produce. Dadas las características de nuestro sistema, el ligando diolato se encuentra presente tanto en el precursor catalítico como en el

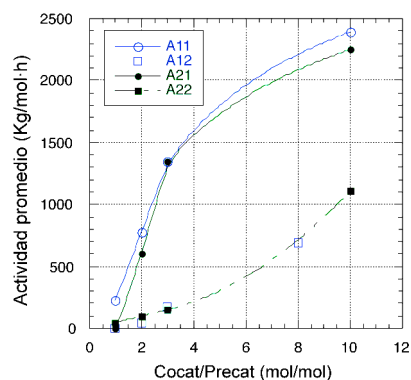
cocatalizador, desde los cuales puede ejercer su influencia de diferentes maneras. Aunque el esclarecimiento del papel del fragmento diolato en estos sistemas es un problema muy complejo, en el presente estudio hemos optado por comparar su influencia llevando a cabo una comparación de distintas combinación catalizador/cocatalizador bajo condiciones experimentales semejantes.

En la primera parte de este estudio, estudiaremos la influencia del ligando diolato sobre el precatalizador, estudiando el efecto producido al sustituir el ligando tetraclorocatecolato por 3,5-di-*t*-butilcateolato, al tiempo que se mantiene el compuesto **C11** como cocatalizador. Los resultados se muestran en la tabla 2.

	Precat	Cocat /Precat	Temp	PE (grs)	Actividad Kg/mol·h	T <sub>1/2</sub>	Mn x 10 <sup>-4</sup>	Mw x 10 <sup>-4</sup>	PDI	Me /1000C
1	<b>A12</b>	1	60	0.0	0	-	-	-	-	-
2	<b>A12</b>	2	25	0.9	600	-	-	-	-	-
3	<b>A12</b>	3	20	2.0	1350	5.2	4.85	23.88	4.9	35.8
4	<b>A12</b>	10	20	3.6	2250	8.5	1.56	10.76	6.9	34.2
5	<b>A22</b>	1	45	0.1	47	-	25.73	71.25	2.8	61.3
6	<b>A22</b>	2	35	0.2	100	-	27.58	73.41	2.7	70.0
7	<b>A22</b>	3	40	0.4	150	-	30.98	77.52	2.5	75.1
8	<b>A22</b>	10	25	1.9	1110	-	28.59	74.96	2.6	82.3

**Tabla 2.** Polimerización de etileno con los derivados de 3,5-di-*t*-butilcatecol **A21** y **A22** y el catalizador **C11**.

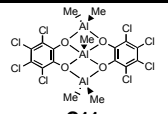
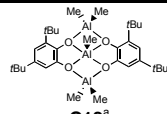
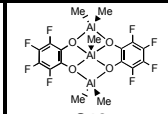
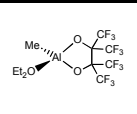
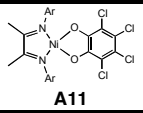
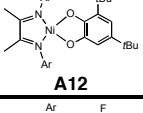
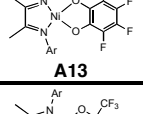

Los derivados de níquel **A12** y **A22** son activados de manera eficaz por el compuesto **C11**. Como en los experimentos descritos en la sección anterior, el inicio de la reacción se ve marcado con un viraje muy llamativo del color, desde el verde característico de los complejos de 3,5-di-*t*-butilcatecolato al malva de las especies alquílicas. En términos generales, la reactividad de los complejos de níquel de di-*t*-butilcatecolato es sólo ligeramente inferior a la de sus análogos de tetraclorocatecolato, y la estructura de los polietilenos generados en ambos sistemas es indistinguible. En la figura 21 se puede observar la influencia de la proporción cocatalizador/precatalizador, la cual muestra tendencias casi idénticas para los derivados de ambos ligandos catecolato. Estos resultados indican que tanto el tetraclorocatecolato como el di-*t*-butilcatecolato se transfieren con facilidad desde níquel al aluminio, a pesar del considerable impedimento estérico del que presenta sustituyentes *t*-butilo.



**Figura 21.** Comparación de los perfiles de dependencia de la actividad catalítica de los complejos de níquel con ligandos tetraclorocatecolato (**A11**, **A12**) y 3,5-di-*t*-butilcatecolato (**A12**, **A22**) de la concentración del cocatalizador (**C11**).

Con el fin de obtener una visión general de la influencia de la estructura del ligando diolato sobre la eficacia del sistema catalítico, llevamos a cabo una serie completa de ensayos de polimerización de etileno con complejos de níquel que presentan en todos los casos el ligando imina **1** (sustituyentes *N*-2,6-dimetilfenilo) y distintos ligandos diolato (complejos **A11** – **A14**), en combinación con los derivados organoalumínicos **C11**, **C12**, **C13** o **C14**, manteniendo constante la relación catalizador/cocatalizador (10 mol cocatalizador/mol Ni) así como las restantes variables experimentales. Estos experimentos se describen en la tabla 3.

La conclusión más evidente que se deriva de los datos contenidos en la tabla 3 es que la combinación más eficaz es la que incluye el ligando tetraclorocatecolato en la formulación del catalizador y del cocatalizador. Ello obedece a que este ligando diolato favorece la activación del precursor catalítico, y al mismo tiempo incrementa la reactividad del cocatalizador. Así, el catalizador **C11** también conduce a actividades significativas con los complejos **A12**, **A13** y **A14**, en tanto que el complejo **A11** puede ser activado también por los cocatalizadores **C12**, **C13** y **C14**, si bien todas estas combinaciones resultan menos eficaces que la formada por el par **A11/C11**. Como mencionamos con anterioridad, la combinación **A12/C11** es prácticamente igual de eficaz, lo que sugiere que el 2,6-di-*t*-butilcatecol se transfiere con facilidad desde el níquel al aluminio, y por otra parte, el par **A11/C12** da lugar también a actividades elevadas, lo cual sugiere que el cocatalizador **C12** es suficientemente reactivo.

	 <b>C11</b>	 <b>C12<sup>a</sup></b>	 <b>C13</b>	 <b>C141</b>	
 <b>A11</b>	2.420	1.240	470	530	Actividad <sup>b</sup>
	31.800	75.000	100.000	75.000	$M_n$
	3.19	2.95	3.55	2.67	$M_w/M_n$
	59	33	10	26	$CH_3/1000\text{ C}$
 <b>A12</b>	2.250	10	40	270	Actividad <sup>b</sup>
	15.500	--	--	--	$M_n$
	6.94	--	--	--	$M_w/M_n$
	34	--	--	--	$CH_3/1000\text{ C}$
 <b>A13</b>	950	70	530	270	Actividad <sup>b</sup>
	77.000	--	101.000	--	$M_n$
	3.20	--	3.12	--	$M_w/M_n$
	23	--	14	--	$CH_3/1000\text{ C}$
 <b>A14</b>	530	0	380	0	Actividad <sup>b</sup>
	100.000	--	107.000	--	$M_n$
	2.94	--	3.23	--	$M_w/M_n$
	15	--	3	--	$CH_3/1000\text{ C}$

Condiciones experimentales: catalizador, 4 mmol; cocatalizador, 40 mmol. Disolvente, tolueno (50 ml). 30 °C, 5 bar, 20 min. a) mezcla de isómeros. b) Kg PE / mol · Ni · h.

**Tabla 3.** Influencia de la estructura del ligando diolato en la polimerización de etileno con catalizadores de níquel derivados del fragmento **A1**

Sin embargo, el sistema formado por ambos derivados de 3,5-di-*t*-butilcatecol (**A12/C12**) resulta prácticamente inactivo, lo que sugiere que la reacción entre ambos componentes se ve dificultada por motivos estéreos. Resulta sorprendente la escasa reactividad de los derivados que incorporan ligandos diolato perfluorados. Los complejos de níquel **A13** y **A14** se activan con dificultad por el cocatalizador **C11**, y conducen a actividades bajas o incluso nulas con el resto de los cocatalizadores. Este comportamiento se podría atribuir al aumento de la estabilidad del enlace Ni-O, y a la consecuente disminución de la reactividad de los mismos, que causa la presencia de sustituyentes fuertemente electronegativos en el ligando diolato. Sin embargo, resulta más difícil de explicar que el cocatalizador **C13** resulte un iniciador mucho más pobre que **C11** incluso en combinación con buenos precursores catalíticos como **A11** o **A12**, ya que cabría esperar que el derivado perfluorado exhiba propiedades ácidas de Lewis más acusadas que el perclorado. El compuesto **C141** es el único de los derivados de perfluoropinacolato organoaluminícos que presenta alguna actividad como cocatalizador. Aunque bajo las condiciones ensayadas su rendimiento es claramente inferior al de **C11**, en un estudio más detenido se observó que su capacidad para activar al complejo **A11** mejora sensiblemente



cuando se emplea en dosis más reducidas (véase más adelante), sin llegar a igualar la del par **A11/C11**.

Aunque se emplea el mismo fragmento organometálico de níquel (**A1•**) y que todos los experimentos se llevaron a cabo bajo condiciones experimentales semejantes, los polietilenos producidos por las distintas combinaciones catalizador / cocatalizador presentan en muchos casos diferencias claras en lo que se refiere a su microestructura. En general, se observa que las combinaciones más activas, como **A11/C11** o **A12/C11** dan lugar a polímeros con pesos moleculares relativamente bajos ( $M_n \approx 3 \times 10^4$ ) y muy ramificados ( $>30$  Me / 1000 C), y que otras combinaciones menos activas producen polietileno más pesado y lineal. Hemos mencionado ya en la sección anterior que este efecto podría ser una consecuencia del aumento de la temperatura que tiene lugar durante la reacción de polimerización, y por tanto resulta tanto mayor cuanto más activo es el catalizador. Sin embargo, el aumento del peso molecular y de la linealidad del polímero parece ser más acusado en las combinaciones que incluyen al cocatalizador perfluorado **C13**, lo cual plantea la cuestión de una posible influencia del cocatalizador sobre el comportamiento de la especie activa, que nuestros datos no permiten resolver por el momento.

Para concluir esta sección, describiremos una serie adicional de experimentos en los que indagamos con mayor detenimiento la capacidad del derivado de perfluoropinacolato **C141** como agente iniciador frente al complejo **A11**, variando la relación molar de ambos componentes, y manteniendo al mismo tiempo inalteradas las restantes variables experimentales. Los resultados de esta serie de ensayos se recogen en la tabla 4.

La actividad catalítica de este sistema parece alcanzar un máximo cuando **A11** y **C141** se encuentran en relación molar 1:6, y desciende cuando esta relación toma valores más elevados. En su valor óptimo, la eficacia del cocatalizador se acerca a la de **C11**, si bien encontramos que los resultados cuantitativos en este sistema son difíciles de reproducir, por lo que conviene tomarlos con cierta precaución. El análisis de la forma de las curvas de consumo indica que el catalizador resulta apreciablemente menos estable en este sistema que cuando se emplea el compuesto **C11** como cocatalizador, con tiempos de vida media en general próximos a los 2 min. Por encima de 3 eq. de cocatalizador, se registran picos de actividad muy significativos, próximos a 3.000 Kg PE/mol Ni·h, pero el uso de dosis más altas del cocatalizador perjudica su estabilidad, reduciendo aún más el tiempo de vida de la especie activa. Esta característica es responsable del escaso rendimiento del sistema a altas relaciones Al/Ni, y en apariencia, el factor limitante de esta sustancia como agente iniciador, a pesar de su considerable reactividad.

El peso molecular de los polímeros producidos con el sistema disminuye, y el grado de ramificación aumenta, a medida que aumenta la actividad catalítica del sistema. El valor mínimo del peso molecular corresponde al experimento donde se alcanza la mayor actividad catalítica (entrada 4). Estos resultados se explican bien como resultado del aumento de la temperatura en el reactor a medida que aumenta el calor desprendido en el proceso catalítico. En buen acuerdo con esta explicación, en el experimento 6, vuelve a aumentar el peso molecular y la linealidad del polímero, a pesar de contener la mayor concentración de cocatalizador.

	[C141]/ [A11]	Grs PE	Actividad <sup>a</sup>	A max <sup>b</sup>	t <sub>1/2</sub> <sup>c</sup>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI	Me/ 1000C
1	1	0,60	456	1105	2.0	80500	246500	3.06	13.6
2	3	0,93	707	1728	2.2	78700	175700	2.23	25.3
3	5	1,06	806			61200	163200	2.67	22.8
4	6	2,08	1572	2977	4.1	38000	75000	1.97	39.9
5	9	0,50	378	1521	1.9				
6	10	0,71	537	2777	1.8	75080	201752	2.69	25.6

Condiciones: **A11**, 4  $\mu$ mol. Disolvente: tolueno (50 ml). 30 °C, 5 bar etileno, 20 min. a) actividad media (calculada a partir del peso de polímero, Kg PE/mol·h·bar). b) actividad máxima alcanzada durante el experimento. c) Tiempo de vida media del catalizador, calculado a partir de la curva de consumo.

**Tabla 4.** Experimentos de polimerización con el sistema compuesto por **A11** y **C141**

## 2. Copolimerización de etileno y acrilato de metilo

La copolimerización de etileno y acrilato de metilo catalizada por complejos de paladio con ligandos  $\alpha$ -diimina ha sido estudiada en detalle por Brookhart (véase el Capítulo 1).<sup>[16, 56, 57]</sup> Los precursores catalíticos empleados son sistemas de un solo componente basados en organometálicos catiónicos en forma de sal de tetraarilborato, los cuales evitan el problema de la interacción del comonómero con los cocatalizadores organoaluminicos. Sin embargo, tanto en términos de sencillez de uso como en de su costo, el empleo de estos sistemas monocomponente resulta menos conveniente que el de los sistemas duales constituidos por complejos sencillos activados por un cocatalizador como el MMAO. Por esta razón, consideramos de interés ensayar sistema compuesto por el complejo de paladio **B21** y el cocatalizador **C11** en esta importante reacción, empleando condiciones experimentales similares a las descritas por Brookhart. El uso de este sistema se beneficia de la reducida cantidad de cocatalizador necesaria para activar el sistema. Los resultados de estos experimentos se muestran en la tabla 5.

	Orden de adición	[B21] ( $\mu$ mol)	C11 (eq.)	Vol. mL	[E] Bar	[M.A.] (M)	t (h)	Peso (g)	Actividad (g/mol.h)
1	[B21+MA]+C11	100	3	100	5	0,6	23	0,9	391,3
2	[B21+MA]+C11	100	10	100	5	0,6	22	1,4	641,3
3	[B21+MA]+C11	50	3	50	4	5,5	24	0	0,0
4	[MA+C11]+B21	100	3	100	5	0,6	22	1,1	488,9
5	[B21+C11]+MA	50	3	50	4	2,2	24	1,25	1041,6
6	[B21+C11]+MA	20	3	50	5	0,22	2	0,4	10.000,0

**Tabla 5.** Experimentos de copolimerización de etileno y acrilato de metilo catalizada por **B21** / **C11**

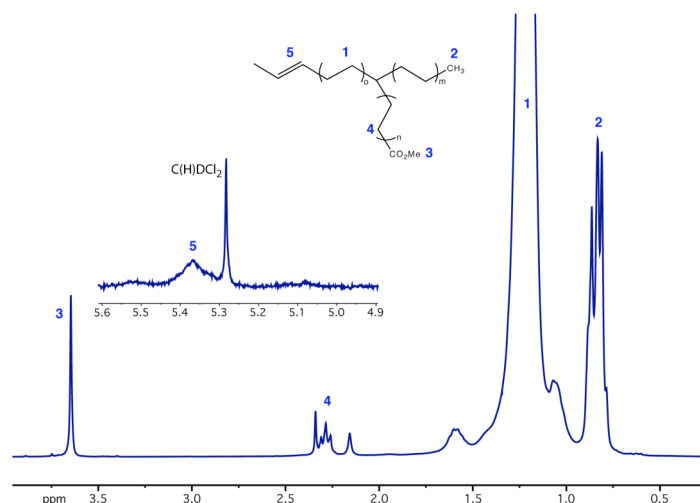
Uno de los aspectos críticos en este método de activación es el orden de adición del comonómero y de los dos componentes del catalizador, ya que si bien el compuesto **C11** es estable frente a moléculas débilmente donadoras, como el éter dietílico, reacciona con otros compuestos oxigenados más reactivos como el THF, dando origen a productos que cuya actividad como cocatalizadores es mucho más reducida. Para investigar la influencia de este factor, se efectuaron experimentos en los que los tres componentes se mezclaron en distinto orden:

- 1) [**B21** + MA] + **C11** (entradas 1-3): Se estabiliza el sistema a la presión y temperatura de trabajo, se introduce una mezcla del precatalizador **B21** y acrilato de metilo, y después se inicia la reacción con el cocatalizador **C11**.
- 2) [MA + **C11**] + **B21** (entrada 4): Tras estabilizar el sistema, se introduce una mezcla del comonómero y del cocatalizador **C11**, y posteriormente se añade el complejo de paladio **B21**.
- 3) [**B21** + **C11**] + MA (entradas 5-6): El sistema se inicia como en una reacción de homopolimerización, y una vez que se inicia el consumo de etileno, se añade el comonómero.

Como se puede observar en la tabla 5, el sistema resulta ser activo en casi todos los experimentos. Sólo en el experimento 3, en el que se empleó una dosis elevada del comonómero se observó la desactivación completa del catalizador. No resulta sorprendente que los mejores resultados se obtengan cuando el comonómero se añade una vez se ha activado el complejo de paladio, ya que de este modo se minimiza la posible interacción de **C11** con el acrilato de metilo. Sin embargo, también se registran niveles de actividad sustanciales cuando la activación se lleva a cabo en presencia del comonómero (método 1), e incluso cuando este último se expone de antemano al cocatalizador (método 2). Ello indica que el cocatalizador **C11** se caracteriza por una excelente tolerancia al acrilato de metilo. Sin embargo, las actividades catalíticas son considerablemente menores que las descritas

por Brookhart, lo cual sugiere que la interacción **C11**-acrilato de metilo podría reducir la eficacia del cocatalizador. Esto explicaría la ausencia de actividad en el experimento 3, en el cual la concentración de acrilato es mayor, pero no suficiente para inhibir por completo el proceso catalítico cuando se emplea el precursor organometálico en ausencia de cocatalizadores.

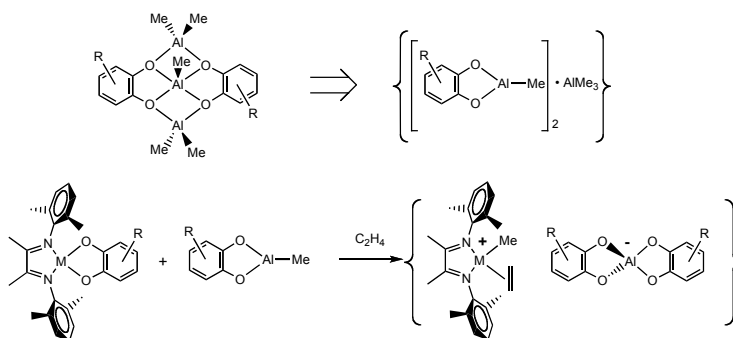
Aunque no hemos llevado a cabo la caracterización completa de los copolímeros, sus espectros de RMN se asemejan mucho a los descritos por Brookhart. En la figura 22 se muestra el espectro de  $^1\text{H}$ , en el que destaca la señal debida al grupo  $\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{Me}$ , pero no se aprecian las señales características de las ramas cortas, o de unidades de acrilato directamente insertadas, que se detectan en los copolímeros obtenidos con el catalizador PymNox de níquel. El análisis de los grupos terminales ( $\text{COOMe}$  y grupos vinilo) sugiere que los productos obtenidos con la combinación **B21**+**C11** presentan pesos moleculares ( $M_n$ ) de aproximadamente  $10^5$  uma y una tasa de incorporación de acrilato de metilo del 2 %. Ambos valores son próximos a los que presentan los copolímeros obtenidos por dicho autor. Un estudio más amplio y completo de las características físicas de estos copolímeros se lleva a cabo en la actualidad en el departamento de física macromolecular del Instituto de Estructura de la Materia del Profesor Martínez de Salazar.



**Figura 22.** Espectro de  $^1\text{H}$  del copolímero polietileno-acrilato de metilo obtenido con **B21** / **C11** (muestra correspondiente a la entrada 5 de la tabla 5).

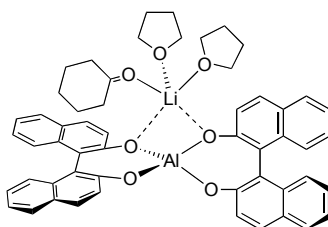
### 3. Identificación de las especies catalíticamente activas

El conocimiento de la estructura exacta de las especies implicadas en los procesos catalíticos constituye una fuente muy importante de información acerca de sus mecanismos, aunque en la práctica resulta un objetivo con frecuencia difícil de alcanzar, debido a la inestabilidad y gran reactividad de las mismas. En el campo de la polimerización de olefinas, se ha alcanzado un buen nivel de comprensión de los mecanismos en general, que es excelente en el caso de los catalizadores basados en los catalizadores de níquel y paladio con ligandos  $\alpha$ -diimina (véase el capítulo I). Este conocimiento descansa en buena medida en los trabajos de Brookhart, en los que este autor recurre al empleo de especies alquílicas catiónicas estabilizadas por aniones escasamente coordinantes de tipo tetraarilborato. En general, se asume que los mismos mecanismos establecidos en estos sistemas catalíticos operan también en los que emplean el metilalumoxano como cocatalizador, si bien su estudio resulta complicado por la naturaleza mal definida de dichas sustancias. Nuestro sistema catalítico se basa en el empleo tanto de precursores catalíticos como de cocatalizadores constituidos por especies químicas bien definidas, por lo que se presta más a un estudio detallado. Sin embargo, como en los casos anteriores, tenemos un sistema compuesto, en el que la formación de las especies catalíticas va precedida por una etapa de "activación" que conduce a la generación de un derivado organometálico de níquel o paladio a través del proceso de intercambio de ligandos. La estructura que puedan poseer tales especies activas no resulta evidente, debido en parte a la complejidad de las estructuras de los diolatos de alquilaluminio. Desde un punto de vista formal, estas sustancias pueden ser interpretadas, como compuestos formados por dos fragmentos "Me-Al(O-O)" y una molécula del monómero "AlMe<sub>3</sub>". De acuerdo con esta interpretación, las especies trinucleares podrían actuar como fuente de fragmentos reactivos más pequeños, los cuales conducirían a la formación de aniones alcoxoaluminato relativamente sencillos, como se muestra en el esquema 14.

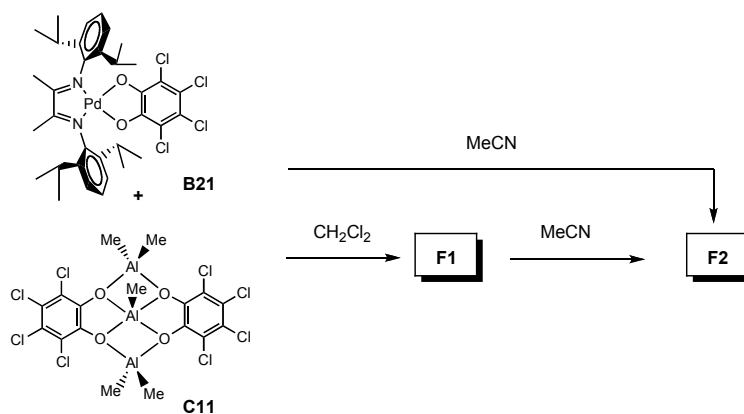


**Esquema 14**

La propuesta que se indica en el esquema se ve apoyada con la relativa facilidad con la que los derivados organometálicos de aluminio se reorganizan en presencia de especies donadoras para dar lugar a diferentes estructuras, procesos que como vimos en un apartado anterior (2.1), pueden ir acompañados por la pérdida o la ganancia de la unidad "AlMe<sub>3</sub>". Sin embargo, la identidad de la posible especie aniónica resulta difícil de predecir. Como se ha mencionado con anterioridad en esta sección, el aluminio forma numerosos complejos muy estables con especies quelatantes bidentadas, como catecolatos, oxalato o acetilacetatonatos.<sup>[27]</sup> Sin embargo, la mayor parte de estos compuestos presentan la composición {Al[O-O]<sub>3</sub>}<sub>n</sub> (n = 0, -3), que resulta improbable en nuestro caso. Los monoaniones tetraédricos de composición Al(O-O)<sub>2</sub><sup>-</sup>, como los que se muestran en el esquema 14 son mucho menos frecuentes, y no se conocen muchos ejemplos que hayan podido ser bien caracterizados. Uno de estos escasos ejemplos es el compuesto que se muestra en la figura 23, el cual presenta un anión bis(binaftol)aluminato en forma de sal del catión litio, el cual se encuentra solvatado por varias moléculas donadoras.<sup>[58]</sup>

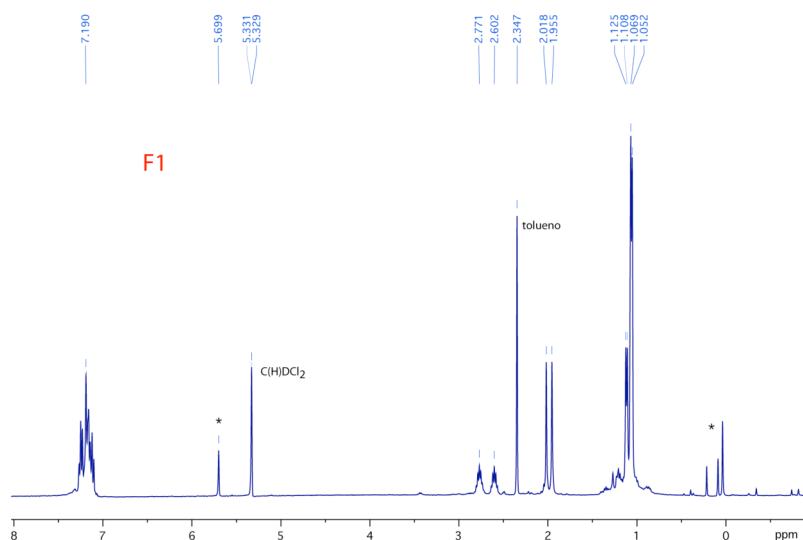


**Figura 23.** Estructura de un anión bis(diol)aluminato (sal de litio)



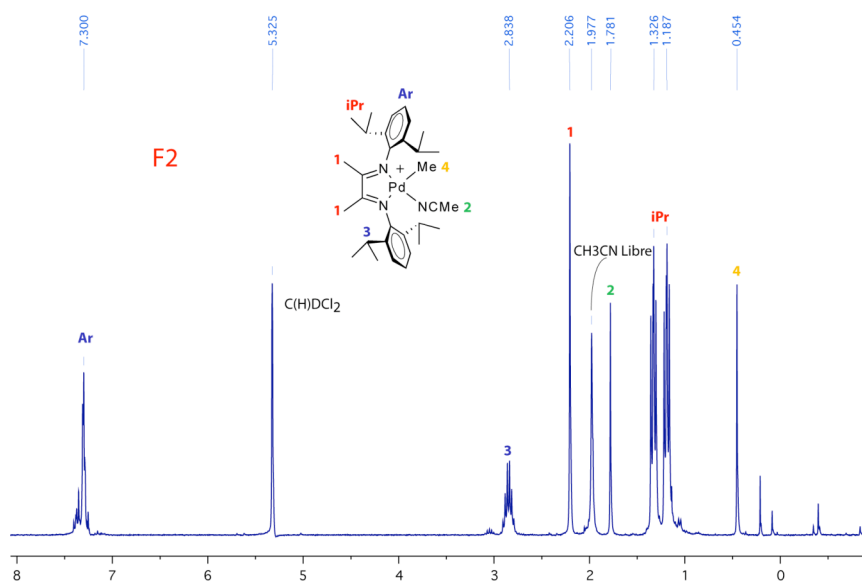
**Esquema 15**

En nuestro esfuerzo para identificar las especies generadas en el proceso de transferencia de ligandos catecolato nos hemos centrado en el estudio de la reacción del complejo de paladio **B21** con el complejo **C11** (Esq. 15). En esta elección hemos tenido en cuenta, por una parte, la eficiencia del proceso, mayor con **C11** que con otros alquilcatecolatos de aluminio, y por otra la estabilidad de las especies organometálicas de paladio, cuyo aislamiento podría ser más fácil que el de los correspondientes derivados de níquel. Los intentos llevados a cabo para aislar y cristalizar los productos resultantes de esta reacción pronto indicaron que éstos son relativamente inestables y tienden a descomponerse gradualmente en disolución. Sin embargo, cuando el compuesto **B21** se hace reaccionar con **C11** en proporción molar 1:1 y a continuación la disolución se lleva a sequedad y se lava con tolueno varias veces para eliminar los restos de especies organoaluminicas se obtiene un sólido de color pardo. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de esta sustancia en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Fig. 24) demuestra que tiene lugar la formación limpia de una sola especie, **F1**, cuya característica más notable es la asimetría del ligando  $\alpha$ -diimina, el cual da origen a dos juegos de señales independientes: por ejemplo, dos señales heptete a  $\delta$  2.60 y 2.77 ppm para los grupos CH isopropílicos, o dos singletes a  $\delta$  2.02 y 1.96 ppm, correspondientes a los sustituyentes metílicos del ligando, pero en la región de campo alto no se aprecian con claridad señales atribuibles a los grupos metilo enlazados a paladio o aluminio, si bien alguna de éstas podría ocultarse bajo las intensas resonancias debidas a los grupos metilo isopropílicos.



**Figura 24.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  del compuesto **F1**. Los asteriscos corresponden a impurezas en la muestra. El compuesto **F1** retiene una cantidad significativa de tolueno.

El compuesto **F1** se trató a continuación con acetonitrilo, con objeto de simplificar su caracterización transformándolo en un producto más estable. De este modo se obtuvo una nueva sustancia, **F2**, cuyo espectro de  $^1\text{H}$  corresponde al del complejo metílico de paladio estabilizado con una molécula de acetonitrilo. Este mismo complejo se obtiene con mayor pureza cuando la reacción de **B21** con **C11** se lleva a cabo directamente en acetonitrilo, y en la figura 25 se presenta el espectro de  $^1\text{H}$  de una muestra preparada de esta manera. Como se puede observar, dicho espectro presenta señal correspondiente al grupo Pd-Me a  $\delta$  0.25 y la correspondiente al acetonitrilo coordinado a  $\delta$  1.98 ppm. La presencia de dos ligandos no equivalentes enlazados al átomo central rompe la simetría del ligando diimina, que origina dos señales heptete superpuestas para los grupos metino isopropílicos (a  $\delta$  2.84 y 2.86 ppm), aunque este efecto es mucho menos acusado que en el espectro de **F1**. Las características de este espectro se corresponden bien con las del espectro que describe Brookhart para el mismo catión en forma de sal del anión tetraarilborato  $[\text{B}(\text{3,5-C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]^-$ , pero a diferencia de éste, el complejo **F2** resulta escasamente estable en disolución, lo que ha impedido su aislamiento en forma pura. Puesto que sabemos que el fragmento catiónico es estable en este compuesto, cabría atribuir su inestabilidad al fragmento aniónico, cuya identidad constituye uno de los objetivos de esta pesquisa.

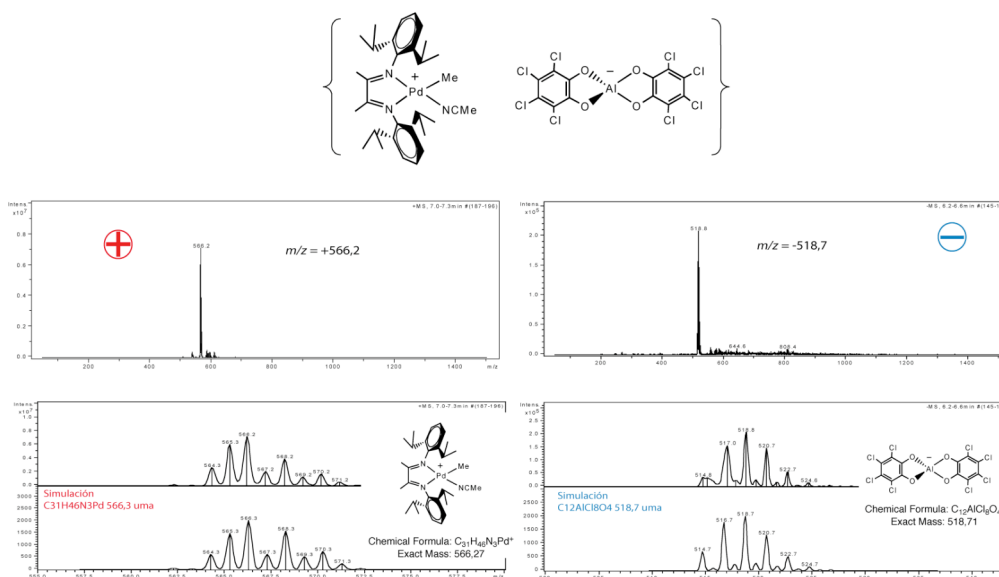


**Figura 25.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  del compuesto **F2**.



Las características del anión perhalocatecolaluminato hacen difícil su investigación en muestras térmicamente sensibles por medio de técnicas de RMN. Sin embargo, la técnica de espectroscopía de masas con ionización por electrospray (ESI) resulta especialmente adecuada para el análisis de los compuestos iónicos en disolución. En este caso, la presencia de fragmentos perclorados se transforma en una ventaja, al proporcionar una firma isotópica inconfundible cuando dichos fragmentos se encuentran presentes en el ión analizado. Por otro lado, conviene tener en cuenta que esta técnica presenta limitaciones técnicas, entre las que hay que destacar la dificultad experimental que presenta la inyección de disoluciones muy diluidas de sustancias muy sensibles al aire. Conviene tener en cuenta que estos problemas hacen que resulte a veces muy laborioso obtener resultados concluyentes en este tipo de experimentos.

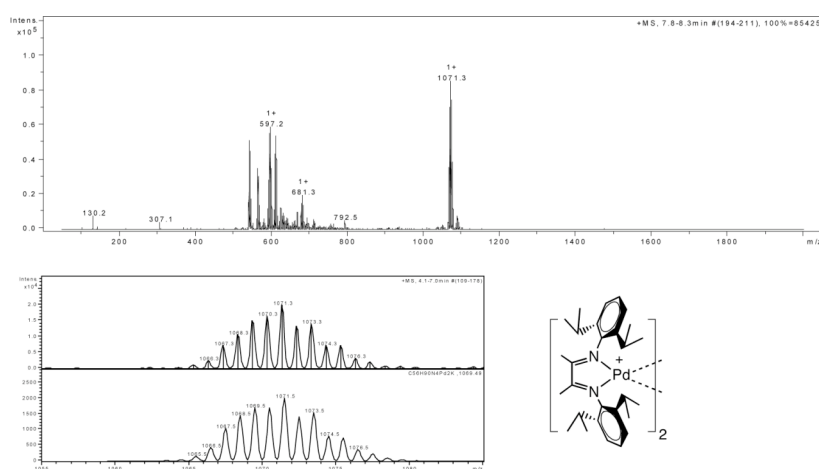
El espectro de masas ESI del compuesto **F2** es el más sencillo de interpretar (Fig. 26). Independientemente del procedimiento a través del cual se ha generado esta sustancia, resulta relativamente sencillo obtener espectros de la zona positiva, en la que se observa una señal correspondiente a un ión monovalente cuya pico más intenso se corresponde a 566 uma, coincide con la esperada para el catión  $[\text{Pd}(\text{Me})(\text{NC-Me})(\text{N-N})]^+$  (N-N = ligando  $\alpha$ -diimina). La observación del fragmento aniónico es bastante más difícil, y con frecuencia se detectan tan sólo picos de baja intensidad, lo que sugiere que es este componente del complejo el que limita su estabilidad. No obstante, en casos favorables se puede detectar con claridad la formación limpia de una especie aniónica. Los mejores resultados en este sentido se obtienen cuando el sólido **F1** se disuelve directamente en acetonitrilo y se registra inmediatamente su espectro de masas ESI. El pico más intenso de dicho ión presenta una masa de 518 uma, correspondiente a la del anión bis(tetraclorocatecol)aluminato(-1). La intensidad de los picos que componen las señales de los fragmentos aniónico y catiónico de **F2** coinciden de manera precisa con las que se calculan a partir de las abundancias isotópicas naturales, lo que confirma las asignaciones anteriores.



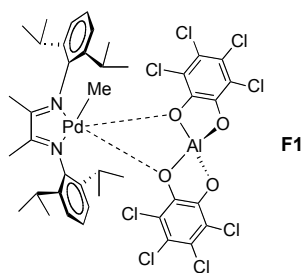
**Figura 26.** Espectro de masas ESI del compuesto **F2** (acetonitrilo). En la parte inferior de la figura se muestran ampliaciones de los picos positivo y negativo, junto con las correspondientes simulaciones espectrales.

Los resultados anteriores vienen a proporcionar un fuerte apoyo a nuestra hipótesis inicial, en el sentido de que, en presencia de un ligando adicional, como es el acetonitrilo, la reacción de **B21** con **C11** conduce a la formación de especies que contienen un complejo catiónico de paladio, y un anión de tipo bis(catecol)aluminato. En el sistema catalítico real, el etileno podría desempeñar la función del acetonitrilo, con lo que se darían las condiciones apropiadas para el proceso catalítico. De estos resultados emerge también la conclusión de que el anión bis(catecol)aluminato podría ser una especie inestable, lo cual contribuiría a reducir la actividad del sistema. Esta inestabilidad se puede atribuir a la tensión estructural que se da en los anillos de catecolaluminato, cuyos ángulos O-Al-O deben ser considerablemente más agudos que el ángulo tetraédrico ideal. Sin embargo, no se puede excluir que, en fase condensada, este anión pudiese estabilizarse aumentando el número de coordinación del aluminio a través de interacciones con el disolvente, o con otras especies organometálicas presentes en el medio de reacción. En este sentido, es necesario tener presente que la especie **F1**, que probablemente contiene este anión en forma coordinada. El espectro de masas ESI de este compuesto en un disolvente menos fuertemente coordinante que el acetonitrilo, como el THF (Fig. 27), es complejo, y en el se observan numerosos grupos de señales, cuya masa y distribución isotópica indica que derivan del

fragmento  $[\text{Pd}(\text{N-N})]^+$ , y un pico aislado, más intenso, centrado a 1071 uma, que presenta un motivo isotópico consistente con la presencia de la unidad dímera  $[\text{Pd}(\text{N-N})]_2$ . La simulación espectral es incompatible con la presencia del fragmento tetraclorocatecolato. Este comportamiento sugiere que **F1** es posiblemente un compuesto eléctricamente neutro, cuya ionización en la sonda de electrospray transcurre con pérdida del fragmento (tetraclorocatecol)aluminato a través procesos complejos. Con las debidas precauciones, se puede asignar a **F1** la estructura que se muestra en la figura 28, en la que el átomo de paladio se enlaza a un grupo metilo y al fragmento bis(tetraclorocatecol)aluminato, lo cual está de acuerdo con el carácter no simétrico de su espectro de RMN. No obstante, conviene considerar que la estructura de este compuesto podría ser más compleja, ya que también podría retener parte o la totalidad del entramado trinuclear procedente de **C11**.

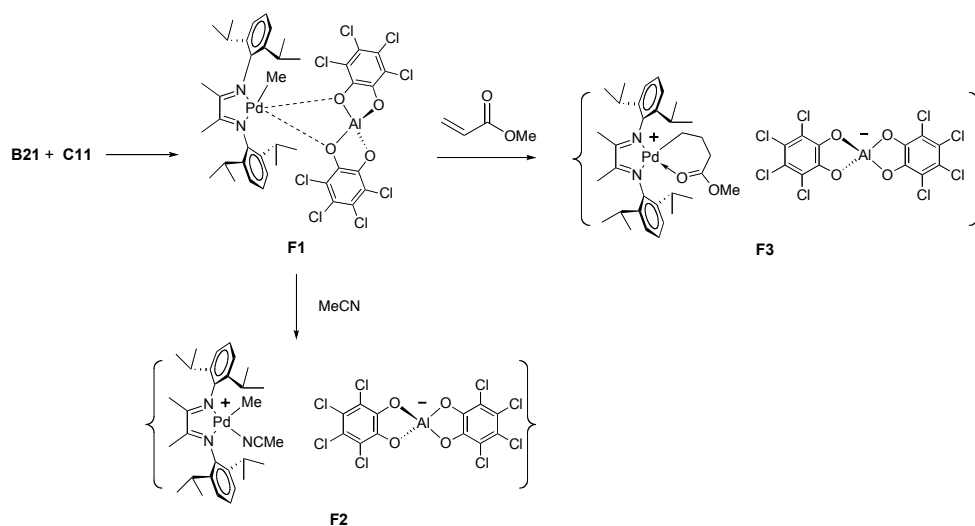


**Figura 27.** Espectro de masas ESI de F1 en THF. Se muestra una ampliación la señal correspondiente al ión más pesado (1071 uma), y la simulación de la señal correspondiente al fragmento hipotético  $[\text{Pd}(\text{N-N})]_2$  (N-N = ligando  $\alpha$ -diimina)

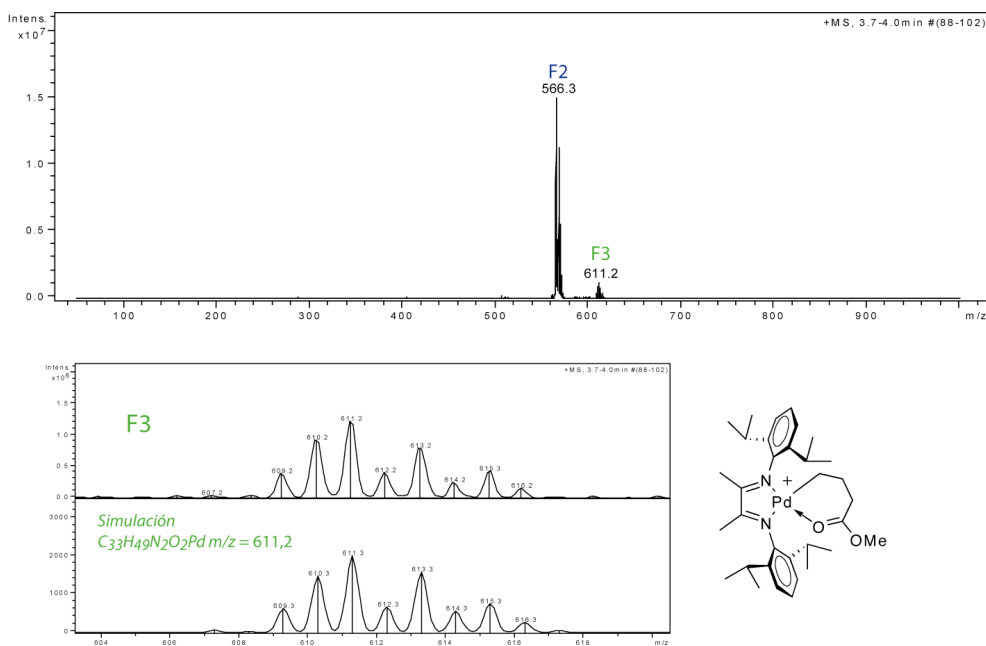


**Figura 28.** Estructura propuesta para el compuesto **F1**

Entre las características más intrigantes del sistema catalítico formado por complejos de catecolato, se encuentra la de su tolerancia a los monómeros polares. La capacidad del sistema formado por **B21** y **C11** para copolimerizar etileno y acrilato de metilo, sugiere que la formación del anión catecolaluminato no es interferida por la presencia de este comonómero. Con el fin de comprobar este extremo, llevamos a cabo la reacción de ambos compuestos en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en presencia de acrilato de metilo (1 eq.). Al aplicar una metodología análoga a la descrita con anterioridad, se obtiene una mezcla de productos cuyo espectro de RMN es complejo, pero indica que el producto mayoritario de la reacción es el complejo **F3**, previamente descrito por Brookhart como resultado de la inserción del acrilato de metilo en el precursor metílico de Pd.<sup>[57]</sup> Cuando el producto se disuelve en acetonitrilo y se registra su espectro de masas ESI se detecta la formación de dos iones principales en la región positiva del espectro. Uno de ellos corresponde al complejo **F2** (566 uma), y el otro a 611 uma, cuya masa y distribución isotópica corresponden a la especie metalacíclica **F3** (Fig. 29). En la región aniónica del espectro, se observa la presencia de una única especie, el anión bis(tetraclorocatecol)aluminato(-1) (518 uma). De manera consecuente con lo que cabría esperar, el espectro de masas ESI de la mezcla en THF se ve dominado por el ión correspondiente a **F3**, que aparece acompañado de picos similares a los que se observan en el espectro de **F1** en este mismo disolvente. En este experimento, se observó también la señal del anión a 518 uma en la región negativa del espectro. Estas observaciones indican que, bajo las condiciones de reacción empleadas, tiene lugar la formación del complejo **F1**, el cual reacciona sólo de manera parcial con acrilato de metilo, para dar lugar a **F3** (Esq. 16). Es muy posible que la reacción de **F1** con el acrilato de metilo se vea dificultada por la saturación coordinativa de este compuesto.



Esquema 16



**Figura 26.** Espectro de masas ESI (en acetonitrilo) de la mezcla de reacción correspondiente a la reacción de los complejos **B21** y **C11**. En la parte inferior se muestra una ampliación de la señal correspondiente a **F3** (arriba), junto con su simulación (debajo).

### III. Conclusiones

- El diseño apropiado del precatalizador y del cocatalizador, proporciona un método simple y eficaz para la activación de sistemas de polimerización con metales de transición de la parte derecha de la tabla periódica que permite evitar el uso de cantidades elevadas de alumoxanos.
- El tratamiento de precursores de níquel o de paladio diolato por complejos de aluminio alquil-diolato lleva a la formación de sistemas catalíticos activos.
- Los complejos de tetraclorocatecolato, activados con catecolatos de alquil-aluminio, son casi tan eficaces en la polimerización de etileno como los dihaluros activados con MMAO. La presencia del ligando catecolato en ambas partes del sistema favorece niveles de actividad alta con relaciones Al/M muy bajas. Las bajas relaciones Al/M permitida por este sistema le confiere una serie de ventajas, como el incremento de la estabilidad en particular en el caso del paladio.
- La naturaleza del ligando diolato influye de manera drástica en las características del sistema, en particular en la capacidad de activación. También condiciona la estructura del cocatalizador y del anión que se va a formar, por consiguiente tiene efectos sobre el comportamiento catalítico y la calidad de los polímeros.
- El sistema de paladio copolimeriza el etileno y el acrilato de metilo. El anión de aluminio soporta la presencia del comonomero lo que permite lograr actividades no nulas. La incorporación del acrilato no supera la observada por Brookhart con su sistema análogo de paladio activado por boratos.
- El efecto positivo del ligando catecolato puede explicarse sobre la base de dos consideraciones importantes: i) El ligando bidentado dianiónico se transfiere del metal de transición al aluminio por intercambio de un grupo alquilo monodentado. ii) Este proceso de intercambio ocurre rápidamente y de manera irreversible rindiendo un par iónico activo en catálisis formado por un alquilo metálico insaturado catiónico y un anión catecolaluminato.
- La estructura del catión de la especie activa es la esperada, un catión metálico con una vacante de coordinación. El anión sería una especie bis-catecolato de aluminio tetravalente con una carga negativa deslocalizada.

## IV. Parte experimental

### 1. Reactivos y técnicas empleados

A las consideraciones realizadas en el Capítulo II, cabe añadir que los alquilos de aluminio  $\text{AlMe}_3$  y  $\text{AlEt}_3$  se usaron sin tratamiento previo. El tetraclorocatecol se purificó por extracción en tolueno y fue recrystalizado de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  frío. El 3,5 tertButilcatecol, el perfluorocatecol y el perfluoropinacol se usaron sin previo tratamiento. Las disoluciones de sales de catecolato o pinacolato fueron preparadas agitando la cantidad adecuada de catecol o pinacol con dos equivalentes de  $\text{tBuOK}$  ( $\text{NaH}$  en el caso del tertButilcatecolato, a reflujo durante 12 horas) en el volumen requerido de THF durante 1 hora a la temperatura ambiente.

Los halocomplejos  $\text{MX}_2(\alpha\text{-diimina})$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$ )<sup>[33]</sup> y los de lutidina  $(\text{Lut})_2\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$ )<sup>[34]</sup> se prepararon mediante procedimientos descritos en la bibliografía.

### 2. Catecolatos de níquel con ligandos lutidina.

Una disolución de tetraclorocatecolato de potasio o de ditterbutilcatecolato de sodio (5 mmol) en THF (10mL) se añade gota a gota a temperatura ambiente a una disolución de  $\text{Lut}_2\text{NiCl}_2$  (1,71g; 5 mmol) en THF (30mL). La mezcla se agita 2,5 horas a temperatura ambiente, se lleva a sequedad y se extrae con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30mL). El disolvente se evapora a vacío y después de recrystalizar desde diclorometano concentrado, se obtiene un sólido microcristalino de color marrón anaranjado. Rendimiento 75-78%

#### A31 Tetraclorocatecolato de bis(lutidina)níquel(II)

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{Ni}$

Peso molecular: 518,87 g/mol

Sólido marrón anaranjado

##### Análisis elemental

Calculado: C 46,29; H 3,4; N 5,39

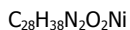
Obtenido: C 45,79; H 3,33; N 5,39

<sup>1</sup>H-RMN (400MHz;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K):  $\delta$  42.15 (s, 2H, CH lut); 21.92 (s, 2H, CH Lut); -4.96 (s, 6H, Me lut); -10.56 (s, 6H, Me Lut)

IR (Nujol,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 2670, 1621, 1560, 1530, 1300, 1220, 1178, 1023, 985, 803.

UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C} = 10^{-4}$  M;  $\lambda = \text{nm}$  ( $\epsilon = 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ )): 315 (0,38), 258 (1,2), 220 (1,83)

Susceptibilidad magnética:  $\mu_{\text{C}} = 3,24 \text{ MB}$

**A32 3,5-ditercbutylcatecolato de bis(lutidina)níquel(II)**

Peso molecular: 493,31 g/mol

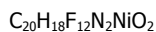
Sólido marrón

**<sup>1</sup>H-RMN** (500MHz ; CDCl<sub>3</sub>; 298K): δ 17.75 (9H, Me tBu); 11.03 (9H, Me tBu); 6.91 (6H, Me Lut); 6.19 (6H, Me Lut); 5.55 (1H, CH Catecol); 5.1 (1H, CH Catecol); 2.04 (2H, CH Lut); 1.65 (2H, CH Lut); 1.10 (2H, CH Lut).

**IR** (Nujol, ν cm<sup>-1</sup>): 2724, 1709, 1617, 1586, 1560, 1300, 1244, 1201, 1096, 1025, 923, 906, 856, 819, 800

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C = 10<sup>-4</sup> M; λ = nm (ε = 10<sup>4</sup> mol<sup>-1</sup>.L.cm<sup>-1</sup>)): 306 (0,55); 229,97 (0,9)

**Susceptibilidad magnética:** μ<sub>C</sub> = 3,25 MB

**A34 Perfluoropinacolato de bis(lutidina)níquel(II)**

Peso molecular: 605,04 g/mol

Sólido rojo marrón

**<sup>1</sup>H-RMN** (400MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 298K): señales anchas. δ 8.88 (s, 2H, CH lut 3); 5.88 (d, 4H, CH Lut 5 y 6, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 66,8 Hz); 3.32 (s, 6H, Me lut); 1.34 (s, 6H, Me lut)

**<sup>19</sup>F-RMN** (376 MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 298K): δ 6.66 (s, 12F)

**IR** (Nujol, ν cm<sup>-1</sup>): 1626, 1561, 1228, 1140, 1040, 943, 864, 730

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C = 10<sup>-4</sup> M; λ = nm (ε = 10<sup>4</sup> mol<sup>-1</sup>.L.cm<sup>-1</sup>)): 316 (1,48); 273 (2,53)

**Susceptibilidad magnética:** μ<sub>C</sub> = 3,2 MB



### 3. Catecolatos de paladio con ligandos lutidina.

Una disolución de tetraclorocatecolato de potasio o de ditertbutylcatecolato de sodio (5 mmol) en THF (10mL) se añade gota a gota, a temperatura ambiente, a una disolución de  $\text{Lu}_2\text{PdCl}_2$  (5 mmol) en THF (30mL). La mezcla se agita 12 horas a 60°C, se lleva a sequedad y se extrae con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30mL), se centrifuga, el disolvente se evapora a vacío, y después de recrystalizar desde diclorometano concentrado, se obtiene el producto como un sólido microcristalino (Rdto: 80%).

#### **B31** *Tetraclorocatecolato de bis(lutidina)paladio(II)*



Peso molecular: 566,6 g/mol

Sólido gris

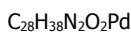
$^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN *Tabla 1*

**IR** (Nujol,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3423, 2723, 2359, 1621, 1556, 1299, 1261, 1168, 1040, 970, 927, 820, 807

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $C = 10^{-4}$  M;  $\lambda = \text{nm}$  ( $\epsilon = 10^4$   $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ ): 291 (0,28); 255 (0,94); 232 (1,66)

**Rayos X.** figura 7 pag. 241

#### **B32** *Bis Lutidina paladio(II) (3,5-ditertbutylcatecol)*



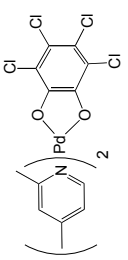
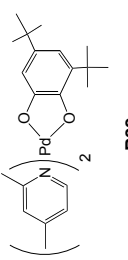
Peso molecular: 541,04 g/mol

Sólido beige

$^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN *Tabla 1*

**IR** (Nujol,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 3418, 2724, 1620, 1551, 1303, 1239, 1170, 1104, 1036, 929, 843, 825, 807

**Tabla 1.** RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **B31** y **B32**

	RMN $^1\text{H}$ (300 MHz; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K)		RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K)	
	Lutidina	Diol	Lutidina	Diol
 <p><b>B31</b></p>	8.53 (d, 2H, CH lut 5, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz) 7.15 (s, 2H, CH Lut 3) 7.04 (d, 2H, CH Lut 6, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz); 3.07 (s, 6H, Me Lut) 2.36 (s, 6H, Me Lut)	/	151.8 (2C, C <sub>q</sub> Lut 2) 151.5 (2C, CH Lut 3) 137.0 (2C, C <sub>q</sub> Lut 4) 127.9 (2C, CH Lut 6) 124.3 (2C, CH Lut 5) 25.9 (2C, Me Lut) 21.0 (2C, Me Lut)	160.8 (2C, C-O) 116.5 (2C, C <sub>q</sub> -Cl) 115.4 (2C, C <sub>q</sub> -Cl)
 <p><b>B32</b></p>	8.84 (d, 1H, CH Lut 5, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz) 8.68 (d, 1H, CH Lut 5, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz) 6.78 (d, 1H, CH Lut 6, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz) 6.68 (d, 1H, CH Lut 6, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz) 6.3 (s, 2H, CH Lut 3) 3.09 (s, 3H, Me Lut) 2.91 (s, 3H, Me Lut) 2.28 (s, 6H, Me Lut)	7.08 (s, 1H, CH catecol) 7.02 (s, 1H, CH catecol) 1.25 (s, 9H, CMe <sub>3</sub> ) 1.21 (s, 9H, CMe <sub>3</sub> )	152.0 (2C, C <sub>q</sub> Lut 4) 150.5 (CH Lut) 150.4 (CH Lut) 137.3 (C <sub>q</sub> Lut 2) 133.9 (C <sub>q</sub> Lut 2) 127.0 (2C, CH Lut) 124.2 (CH Lut) 25.9 (2C, Me Lut) 20.9 (2C, Me Lut) 123.2 (CH Lut)	163.3 (C <sub>q</sub> -O) 160.8 (C <sub>q</sub> -O) 160.0 (CCMe <sub>3</sub> ) 159.9 (CCMe <sub>3</sub> ) 110.6 (CH catecol) 109.6 (CH catecol) 34.7 (CMe <sub>3</sub> ) 34.1 (CMe <sub>3</sub> ) 32.2 (CMe <sub>3</sub> ) 29.9 (CMe <sub>3</sub> )

#### 4. Catecolatos de paladio ciclooctadieno.

A una disolución de  $\text{PdCl}_2(\text{COD})$  (570 mg; 2 mmol) en THF (30mL) se añade una disolución de tetraclorocatecolato de potasio o de tertbutilcatecolato de sodio (2 mmol) gota a gota. La mezcla se agita 3 horas a temperatura ambiente, se lleva a sequedad, se filtra y el residuo se extrae con tolueno (50mL), se filtra y se seca a vacío, aislándose el producto con un rendimiento del 80 %

##### **B41      Tetraclorocatecolato de paladio(II) COD**

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{Pd}$

Peso molecular: 460,47 g/mol

Sólido azul oscuro

**$^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN** Tabla 2

**IR** (Nujol,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1559, 1026, 975, 858

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C} = 10^{-4}$  M;  $\lambda = \text{nm}$  ( $\epsilon = 10^4$   $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ): 606 (0,022); 350 (0,3); 305 (0,65); 260,62 (1,45)

**Rayos X.** figura 7 pag. 248

##### **B42      3,5-tercButilcatecolato de paladio(II) COD**

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Pd}$

Peso molecular: 434,89 g/mol

Sólido verde oscuro

##### **Análisis elemental**

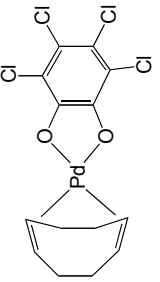
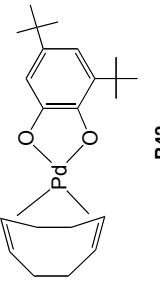
Calculado: C 60,76; H 7,41

Obtenido: C 61,32; H 7,27

**$^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN** Tabla 2

**IR** (Nujol,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1559; 1462; 1317; 1286; 1242; 1026; 975; 858

**Tabla 2.** RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **B41** y **B42**

	RMN $^1\text{H}$ (300MHz; $\text{C}_6\text{D}_6$ ; 298K)		RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75MHz; $\text{C}_6\text{D}_6$ ; 298K)	
	COD	Diol	COD	Diol
 <p style="text-align: center;"><b>B41</b></p>	<p>6.1 (s, 4H, CH)</p> <p>2.9 (q, <math>\text{CH}_2</math>, 4H, <math>^3J_{\text{HH}} = 10.0</math> Hz)</p> <p>2.56 (q, <math>\text{CH}_2</math>, 4H, <math>^3J_{\text{HH}} = 10.0</math> Hz)</p>	-	<p>109.6 (4C, CH)</p> <p>30.0 (4C, <math>\text{CH}_2</math>)</p>	<p>157.3 (2C, <math>\text{C}_q\text{-O}</math>)</p> <p>119.9 (2C, <math>\text{C}_q\text{-Cl}</math>)</p> <p>116.0 (2C, <math>\text{C}_q\text{-Cl}</math>)</p>
 <p style="text-align: center;"><b>B42</b></p>	<p>5.36 (s, 2H, CH)</p> <p>5.25 (s, 2H, CH)</p> <p>1.62 (s, 4H, <math>\text{CH}_2</math>)</p> <p>1.28 (s, 4H, <math>\text{CH}_2</math>)</p>	<p>7.92 (s, 2H, CH)</p> <p>1.84 (s, 9H, <math>\text{CMe}_3</math>)</p> <p>1.47 (s, 9H, <math>\text{CMe}_3</math>)</p>	<p>105.1 (1C, CH)</p> <p>104.7 (1C, CH)</p> <p>28.9 (2C, <math>\text{CH}_2</math>)</p> <p>28.6 (2C, <math>\text{CH}_2</math>)</p>	<p>169.2 (1C, C-O)</p> <p>158.5 (1C, C-O)</p> <p>140.0 (1C, <math>\text{CMe}_3</math>)</p> <p>134.6 (1C, <math>\text{CMe}_3</math>)</p> <p>111.4 (1C, CH)</p> <p>111.3 (1C, CH)</p> <p>35.1 (1C, <math>\text{CMe}_3</math>)</p> <p>34.1 (1C, <math>\text{CMe}_3</math>)</p> <p>32.2 (3C, <math>\text{CMe}_3</math>)</p> <p>30.2 (3C, <math>\text{CMe}_3</math>)</p>

## 5. Catecolatos de níquel $\alpha$ -diimina

### a. Método 1:

A una disolución de  $\alpha$ -diimina níquel dibromo [(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-N=C(R)-C(R)=N-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>2,6-Me<sub>2</sub>)Ni Br<sub>2</sub>] (R = Me o iPr) (2 mmol) en 20 mL de THF, a temperatura ambiente, se añade gota a gota una disolución del diolato alcalino correspondiente (tetraclorocatecolato de potasio, perfluorocatecolato de potasio, perfluoropinacolato de potasio o de 3,5 ditercbutilcartecolato de sodio) (2 mmol) disuelto en 20 mL de THF. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 12 horas, se filtra, se lleva a sequedad y el residuo se lava con 3x15 mL de hexano. El sólido se recrystaliza desde una mezcla de diclorometano/hexano. Rendimiento 65 - 80%

### b. Método 2:

A una disolución del complejo catecolato de bis(lutidina) níquel (II) correspondiente (1mmol) en 20 mL de THF, a temperatura ambiente, se añade gota a gota una disolución en 20 mL de THF del ligando  $\alpha$ -diimina correspondiente (1mmol) (2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-N=C(R)-C(R)=N-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>2,6-Me<sub>2</sub>) (R = Me o iPr). La mezcla se agita 2,5 horas, se lleva a sequedad y el sólido se lava con 3x15 mL de hexano. El sólido se recrystaliza desde una mezcla de diclorometano/hexano. Rendimiento 75 - 90%

### A11 Tetraclorocatecolato de (N,N'-bis(2,6-dimetilfenil)butano-2,3-diimina) níquel(II)



Peso molecular: 596,99 g/mol

Sólido azul marino

#### Análisis elemental

Calculado: C 52,31; H 4,05; N 4,69

Calculado para C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub> + 1/2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 49,77; H 3,94; N 4,38

Obtenido: C 49,51; H 3,99; N 4,41

<sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN Tabla 3

I.R. (Nujol,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 2361, 1531, 1291, 1227, 981, 828, 806.

UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C = 10<sup>-4</sup> M;  $\lambda$  = nm ( $\epsilon$  = 10<sup>4</sup> mol<sup>-1</sup>.L.cm<sup>-1</sup>)): 674,12 (0,55); 313,79 (1,25); 240 (3,0)

Espectro de Masas (FAB): masa teórica exacta  $m/z$  = 593,9945; Calculada  $m/z$  = 593,9945

Rayos X. figura 6 pag. 238

**A21     *Tetraclorocatecolato de (N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)butano-2,3-diimina)*  
*níquel(II)***

$C_{34}H_{40}Cl_4N_2NiO_2$

Peso molecular: 709,20 g/mol

Sólido azul marino

**Análisis elemental**

Calculado: C 57,58; H 5,68; N 3,95

Calculado para  $C_{34}H_{40}Cl_4N_2NiO_2 + 3 CH_2Cl_2$ : C 46,10; H 4,80; N 2,91

Obtenido: C 46,67; H 4,35; N 2,71

$^1H$ -RMN y  $^{13}C\{^1H\}$ -RMN *Tabla 3*

**I.R.** (Nujol,  $\nu$   $cm^{-1}$ ): 1613, 1526, 1290, 1223, 980, 807.

**UV/Vis** ( $CH_2Cl_2$ ,  $C = 10^{-4}$  M;  $\lambda = nm$  ( $\epsilon = 10^4$  mol $^{-1}$ .L.cm $^{-1}$ )): 691,35 (0,4); 315,94 (1,05) 237,05 (2,8)

**Rayos X.** figura 6 pag. 238

**A12     *3,5-ditercbutilcatecolato de (N,N'-bis(2,6-dimetilfenil)butano-2,3-diimina)*  
*níquel(II)***

$C_{34}H_{44}N_2NiO_2$

Peso molecular: 571,42 g/mol

Sólido verde profundo

**Análisis elemental**

Calculado: C 71,46; H 7,76; N 4,90

Obtenido: C 71,60; H 7,40; N 5,02

$^1H$ -RMN y  $^{13}C\{^1H\}$ -RMN *Tabla 4*

**I.R.** (Nujol,  $\nu$   $cm^{-1}$ ): 1555, 1503, 1332, 1295, 984, 767.

**UV/Vis** ( $CH_2Cl_2$ ,  $C = 10^{-4}$  M;  $\lambda = nm$  ( $\epsilon = 10^4$  mol $^{-1}$ .L.cm $^{-1}$ )): 823 (0,63); 303,51 (1,46); 237,89 (2,57)

**A22     *3,5-ditertbutilcatecolato de (N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)butano-2,3-diimina)*  
*níquel(II)***

$C_{42}H_{60}N_2NiO_2$

Peso molecular: 683,63 g/mol

Sólido verde profundo

**Análisis elemental**

Calculado: C 73,79; H 8,85; N 4,10

Calculado para  $C_{42}H_{60}N_2NiO_2 + \frac{3}{2} CH_2Cl_2$ : C 64,42; H 7,83; N 3,45

Obtenido: C 64,78; H 7,59; N 3,77

$^1H$ -RMN y  $^{13}C\{^1H\}$ -RMN *Tabla 4*

**IR** (Nujol,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1587, 1222, 984, 764.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $C = 10^{-4}$  M;  $\lambda = \text{nm}$  ( $\epsilon = 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ )): 850 (0,28); 303,9 (0,7); 233,2 (1,59).

**Espectro de Masas** (FAB): masa teórica exacta  $m/z = 682,4008$ ; Calculada  $m/z = 682,39503$

**A13 Perfluorocatecolato de (N,N'-bis(2,6-dimetilfenil)butano-2,3-diimina) níquel(II)**

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{F}_4\text{N}_2\text{NiO}_2$

Peso molecular: 531,16 g/mol

Sólido morado

**Análisis elemental**

Obtenido: C 58,79; H 4,55; N 5,27

Calculado para  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{F}_4\text{N}_2\text{NiO}_2 + \frac{3}{4} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C 54,01; H 4,32; N 4,71

Obtenido: C 54,36; H 4,51; N 4,57

**$^1\text{H}$ -RMN,  $^{19}\text{F}$ -RMN y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN** Tabla 5

**IR** (Nujol,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1641; 1486; 1300; 1261; 1128; 1094; 1013; 802; 771; 722; 665

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $C = 10^{-4}$  M;  $\lambda = \text{nm}$  ( $\epsilon = 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ )): 683 (0,11); 302 (0,22); 240 (0,70)

**Rayos X.** figura 6 pag. 238

**A14 Perfluoropinacolato de (N,N'-bis(2,6- dimetilfenilo)butano-2,3-diimina) níquel(II)**

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{NiO}_2$

Peso molecular: 683,16 g/mol

Sólido rojo oscuro

**Análisis elemental**

Calculado: C 45,71; H 3,54; N 4,10

Calculado para  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{NiO}_2 + \frac{2}{3} \text{C}_6\text{H}_{14}$ : C 51,74; H 5,58; N 3,45

Obtenido: C 51,60; H 5,12; N 3,38

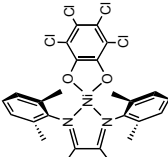
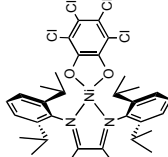
**$^1\text{H}$ -RMN,  $^{19}\text{F}$ -RMN y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN** Tabla 5

**IR** (Nujol,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 2362, 1952, 1610, 1262, 983, 945, 864, 775

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $C = 10^{-4}$  M;  $\lambda = \text{nm}$  ( $\epsilon = 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ )): 522,9 (0,56); 307,80 (1,18); 238,02 (2,38).

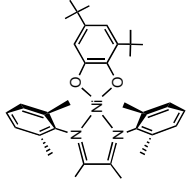
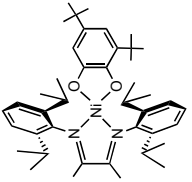
**Rayos X.** figura 6 pag. 238

**Tabla 3.** RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **A11** y **A21**

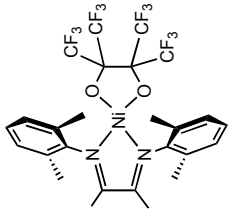
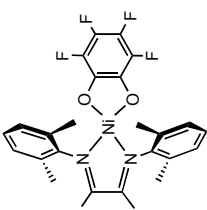
	RMN $^1\text{H}$ (300 MHz; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K)			RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K)			
	Ar	Ar-R	Me puente	Ar	Ar-R	puente	Diol
 <b>A11</b>	7.28 (t, 2H, CH Ar <i>p</i> , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz) 7.20 (d, 4H, CH Ar <i>m</i> , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz)	2.49 (s, 12H, $\text{CH}_3$ )	1.85 (s, 6H, $\text{CH}_3$ )	142.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ar) 130.5 ( $\text{C}_q$ Ar <i>o</i> ) 128.5 (CH Ar <i>p</i> ) 128.2 (CH Ar <i>m</i> )	18.6 (4C, $\text{CH}_3$ Ar)	172.1 (C=N) 18.6 ( $\text{CH}_3$ )	157.5 (C-O) 116.7 (C-Cl) 115.1 (C-Cl)
 <b>A21</b>	7.44 (t, 2H, CH Ar <i>p</i> , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz) 7.29 (d, 4H, CH Ar <i>m</i> , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz)	3.37 (h, 4H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} =$ 7.0 Hz) 1.53 (d, 12H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} =$ 7.0 Hz) 1.28 (d, 12H, CHMeMe, $^3J_{\text{HH}} =$ 7.0 Hz)	1.86 (s, 6H, $\text{CH}_3$ puente)	140.9 ( $\text{C}_q$ Ar <i>o</i> ) 140.0 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ar) 128.8 (CH Ar <i>p</i> ) 123.8 (CH Ar <i>m</i> )	30.0 (4C, CHMeMe) 24.1 (4C, CHMeMe) 23.5 (4C, CHMeMe)	172.0 (C=N) 19.2 ( $\text{CH}_3$ )	157.7 (C-O) 116.4 (C-Cl) 114.9 (C-Cl)



**Tabla 4.** RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **A12** y **A22**

	RMN $^1\text{H}$ (300 MHz; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K)			RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K)		
	Ar	diol	Me puente	Ar	puente	Diol
 <p style="text-align: center;"><b>A12</b></p>	7.11 (m, 6H, CH Ar) 2.34 (s, 6H, $\text{CH}_3$ Ar) 2.29 (s, 6H, $\text{CH}_3$ Ar)	6.69 (s, 2H, CH catecol) 1.32 (s, 9H, $\text{CMe}_3$ ) 1.18 (s, 9H, $\text{CMe}_3$ )	0.70 (s, 3H, $\text{CH}_3$ puente) 0.67 (s, 3H, $\text{CH}_3$ puente)	145.0 (1C, $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ar) 144.7 (1C, $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ar) 130.2 (2C, CH Ar p) 130.0 (4C, CH Ar m) 126.8 (4C, $\text{C}_q$ Ar o) 18.2 (4C, $\text{CH}_3$ Ar)	166.1 (C=N) 165.8 (C=N) 16.3 (2C, $\text{CH}_3$ )	162.6 (C-O) 158.1 (C-O) 138.6 ( $\text{C}_q$ catecol) 134.7 ( $\text{C}_q$ catecol) 111.8 (CH catecol) 110.1 (CH catecol) 34.1 ( $\text{CMe}_3$ ) 34.0 ( $\text{CMe}_3$ ) 32.0 ( $\text{CMe}_3$ ) 29.6 ( $\text{CMe}_3$ )
 <p style="text-align: center;"><b>A22</b></p>	7.15 (m, 6H, CH Ar) 3.38 (m, 4H, $\text{CHMeMe}$ ) 1.60 (d, 12H, $\text{CHMeMe}$ , $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz) 1.09 (d, 12H, $\text{CHMeMe}$ , $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz)	6.70 (s, 2H, CH catecol) 1.33 (s, 9H, $\text{CMe}_3$ ) 1.19 (s, 9H, $\text{CMe}_3$ )	0.81 (s, 3H, Me puente) 0.78 (s, 3H, Me puente)	140.8 (1C, $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ar) 139.9 (1C, $\text{C}_q$ Ar o) 139.9 (1C, $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ar) 138.7 (1C, $\text{C}_q$ Ar o) 123.3 (2C, CH Ar p) 123.2 (4C, CH Ar m) 29.6 (4C, $\text{CHMeMe}$ ) 23.1 (1C, $\text{CHMeMe}$ ) 23.4 (1C, $\text{CHMeMe}$ ) 23.7 (1C, $\text{CHMeMe}$ ) 24.3 (1C, $\text{CHMeMe}$ )	165.9 (C=N) 165.5 (C=N) 17.6 ( $\text{CH}_3$ ) 17.4 ( $\text{CH}_3$ )	162.8 (C-O) 158.1 (C-O) 35.0 ( $\text{C}_q$ catecol) 134.9 ( $\text{C}_q$ catecol) 111.2 (CH catecol); 11.0 (CH catecol) 34.1 ( $\text{CMe}_3$ ) 33.9 ( $\text{CMe}_3$ ) 32.0 ( $\text{CMe}_3$ ) 30.5 ( $\text{CMe}_3$ )

**Tabla 5.** RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **A14** y **A13**

	RMN $^1\text{H}$ (300 MHz; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K)			RMN $^{19}\text{F}$ (376MHz; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K)	RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K)		
	Ar	R	Me puente		Ar	Puente	Diol
 <p><b>A14</b></p>	7.2 (m, 2H, CH Ar <i>p</i> , $^3J_{\text{HH}}$ = 4.5 Hz) 7.12 (d, 4H, CH Ar <i>m</i> , $^3J_{\text{HH}}$ = 4.5Hz)	2.46 (s, 12H, CH <sub>3</sub> )	1.76 (s, 6H, CH <sub>3</sub> )	4.55 (s, 12F)	142.6 (2 C, C <sub>q</sub> iso Ar) 130.0 (4 C <sub>q</sub> Ar o) 128.1 (4 CH Ar <i>m</i> ) 127.8 (2 CH Ar <i>p</i> ) 18.3 (4C, Me Ar)	172.1 (2 C, C=N) 17.9 (2C, Me puente)	122.6 (q, 2C, C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , $^3J_{\text{CF}}$ = 294 Hz) 18.6 (q, 4C, C(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , $^2J_{\text{CF}}$ = 657 Hz)
 <p><b>A13</b></p>	7.27 (t, 2H, CH Ar <i>p</i> , $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz); 7.22 (d, 4H, CH Ar <i>m</i> , $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz)	2.50 (s, 12H, CH <sub>3</sub> )	1.79 (s, 6H, CH <sub>3</sub> )	-97.88 (t, 2F) -105.55 (t, 2F)	130.0 (4C, Cq- CH <sub>3</sub> Ar) 128.2 (4C, CH Ar <i>m</i> ); 127.8 (2C, CH Ar <i>p</i> ) 18.2 (4C, CH <sub>3</sub> Ar)	171.7 (2C, C=N) 18.1 (2C, CH <sub>3</sub> )	149.5 (d, 2C, CF; $^1J_{\text{CF}}$ = 530 Hz) 143.8 (d, 2C, CF; $^1J_{\text{CF}}$ = 530 Hz) 142.8 (2C, CO)

## 6. Catecolatos de paladio $\alpha$ -diimina.

A una disolución de  $\alpha$ -diimina paladio dicloro [(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-N=C(R)-C(R)=N-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>2,6-Me<sub>2</sub>)Pd Cl<sub>2</sub>] (2 mmol) (R = Me o iPr) en 20 mL de THF, a temperatura ambiente, se añade gota a gota una disolución de tetraclorocatecolato de potasio o de 3,5 ditertbutilcatecolato de sodio (2 mmol) disuelto en 20 mL de THF. La mezcla se agita durante una noche, se filtra y la disolución se lleva a sequedad. El residuo se lava con 3x15 mL de hexano. El sólido se recristaliza desde una mezcla de diclorometano/hexano. Rendimiento 65 - 80%

### **B11     Tetraclorocatecolato de (N,N'-bis(2,6-dimetilfenil)butano-2,3-diimina) paladio(II)**



Peso molecular: 644,71 g/mol

Sólido azul marino

#### **Análisis elemental**

Calculado: C 48,44; H 3,75; N 4,35

Obtenido: C 48,33; H 4,30; N 4,74

<sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN Tabla 6

IR (Nujol,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 1435, 1264, 972.

UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C = 10<sup>-4</sup> M;  $\lambda$  = nm ( $\epsilon$  = 10<sup>4</sup> mol<sup>-1</sup>.L.cm<sup>-1</sup>)): 666,09 (0,23); 316,37 (0,71); 256,42 (1,54); 234,69 (2,41)

### **B21     Tetraclorocatecolato de (N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)butano-2,3-diimina) paladio(II)**



Peso molecular: 756,93g/mol

Sólido azul marino

#### **Análisis elemental**

Calculado: C 53,95; H 5,32; N 3,70

Calculado para C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pd + <sup>1</sup>/<sub>3</sub> C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>: C 55,04; H 5,73; N 3,57

Obtenido: C 54,93; H 5,66; N 3,60

<sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN Tabla 6

IR (Nujol,  $\nu$  cm<sup>-1</sup>): 1699, 1652, 1558, 1540, 1435, 1325, 1264, 972, 803, 739

UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C = 10<sup>-4</sup> M;  $\lambda$  = nm ( $\epsilon$  = 10<sup>4</sup> mol<sup>-1</sup>.L.cm<sup>-1</sup>)): 702,93 (0,26); 314,6 (0,75); 251,13 (1,94)

**Espectro de Masas** (FAB): masa teórica exacta  $m/z$  = 754,08786; calculada: 754,091280

**Rayos X.** figura 6 pag. 238

**B12**    **3,5-ditercbutilcatecolato de (N,N'-bis(2,6-dimetilfenilo)butano-2,3-diimina) paladio(II)**

$C_{34}H_{44}N_2PdO_2$

Peso molecular: 619,15 g/mol

Sólido verde profundo

**Análisis elemental**

Calculado: C 65,95; H 7,16; N 4,52

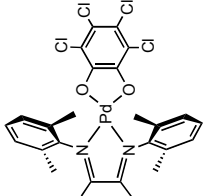
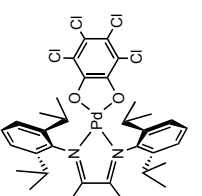
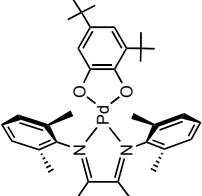
Obtenido: C 66,00; H 7,13; N 4,26

$^1H$ -RMN y  $^{13}C\{^1H\}$ -RMN *Tabla 6*

**IR** (Nujol,  $\nu$   $cm^{-1}$ ): 1206, 1096, 1012, 977.

**UV/Vis** ( $CH_2Cl_2$ ,  $C = 10^{-4}$  M;  $\lambda = nm$  ( $\epsilon = 10^4$  mol $^{-1}$ .L.cm $^{-1}$ )): 889,42 (0,55); 298,74 (1,26); 238,46 (2,86)

Tabla 6. RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **B11**, **B12** y **B21**

	RMN $^1\text{H}$ (300 MHz; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K)			RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75MHz; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K)			
	Ar	Ar-R y Diol	Me puente	Ar	Ar-R	puente	Diol
 <b>B11</b>	7.30 (t, 2H, CH Ar $p$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz) 7.22 (d, 4H, CH Ar $m$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz)	2.39 (s, 12H, $\text{CH}_3$ Ar)	2.08 (s, 6H, $\text{CH}_3$ )	142.8 (2C, $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ar) 130.5 (4C, $\text{C}_q$ Ar $o$ ) 128.5 (2C, CH Ar $p$ ) 128.2 (4C, CH Ar $m$ )	18.6 (4C, $\text{CH}_3$ Ar)	172.1 (2C, C=N) 18.6 (2C, $\text{CH}_3$ )	157.5 (2C, C-O) 116.7 (2C, C-Cl) 115.1 (2C, C-Cl)
 <b>B21</b>	7.45 (t, 2H, CH Ar $p$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz) 7.33 (d, 4H, CH Ar $m$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz)	3.11 (m, 4H, $\text{CHMeMe}$ ) 1.43 (d, 12H, $\text{CHMeMe}$ , $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz) 1.27 (d, 12H, $\text{CHMeMe}$ , $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz)	2.08 (s, 6H, Me)	139.9 (2C, $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ar) 129.3 (2C, CH Ar $p$ ) 124.1 (4C, CH Ar $m$ )	29.6 (2C, $\text{CHMeMe}$ ) 24.2 (4C, $\text{CHMeMe}$ ) 23.9 (4C, $\text{CHMeMe}$ )	174.3 (2C, C=N) 19.3 (2C, $\text{CH}_3$ )	159.0 (2C, C-O) 117.0 (2C, C-Cl) 115.9 (2C, C-Cl)
 <b>B12</b>	7.02 (m, 6H, CH Ar)	2.20 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ) 2.16 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ) 6.81 (s, 2H, CH catecol) 1.40 (s, 9H, $\text{CMe}_3$ ) 1.26 (s, 9H, $\text{CMe}_3$ )	0.93 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ) 0.88 (s, 3H, $\text{CH}_3$ )	143.9 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ar) 143.8 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$ Ar) 129.3 (2C, CH Ar $p$ ) 129.5 (4C, CH Ar $m$ ) 129.0 (4C, $\text{C}_q$ Ar $o$ )	17.9 (4C, $\text{CH}_3$ Ar)	170.2 (C=N) 169.7 (C=N) 16.4 (2C, $\text{CH}_3$ )	163.8 (C-O) 159.7 (C-O) 138.7 ( $\text{C}_q$ catecol) 134.8 ( $\text{C}_q$ catecol) 112.7 (CH catecol) 110.5 (CH catecol) 34.5 ( $\text{CMe}_3$ ) 34.0 ( $\text{CMe}_3$ ) 32.0 ( $\text{CMe}_3$ ) 29.7 ( $\text{CMe}_3$ )

## 7. Complejos alquil-alcoxo de aluminio

### 7.1. Método general de síntesis de los complejos de alquil aluminio catecolato

A una disolución de  $[\text{AlR}_3]$  (3,6mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20mL) se añade, gota a gota a  $-80^\circ\text{C}$ , una disolución de catecol (2,4mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20mL). Se agita durante 30min a baja temperatura y 1h a temperatura ambiente. A continuación la suspensión blanca se concentra y se enfría a  $-30^\circ\text{C}$ , el producto precipita como un sólido microcristalino de color blanco. Una segunda fracción cristalina se extrae de las aguas madre. Rendimiento 65 – 75%

#### C11 *Bis* ( $\mu_3$ -2,3,4,5-tetraclorocatecol)pentametiltrialuminio(III)



Peso molecular: 643,79 g/mol

Polvo blanco

##### Análisis elemental

Calculado: C 31,51; H 2,33

Obtenido: C 31,30; H 2,11

$^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN Tabla 7

IR (Nujol,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 2942, 2894, 1579, 1206, 1096, 1012, 977

Rayos X. figura 11 pag. 245

#### C21 *Bis* ( $\mu_3$ -2,3,4,5-tetraclorocatecol)pentaetiltrialuminio(III)



Peso molecular: 718,0 g/mol

Polvo blanco

##### Análisis elemental

Calculado: C 36,80; H 3,51

Obtenido: C 36,53; H 3,98

$^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN Tabla 7

#### C12 *Bis* ( $\mu_3$ -3,5-tertButilcatecol)pentametiltrialuminio(III)



Peso molecular: 596.35 g/mol

Sólido blanco amarillento

La primera fracción de reacción contiene una mezcla de dos isómeros *cis* y *trans* en proporción 60/40. La cristalización permite aislar el isómero *cis* como cristales ortorrómbicos útiles para

estudio de difracción de Rayos X.

#### Análisis elemental

Calculado: C 66,42; H 9,20

Obtenido: C 65,70; H 9,67

Calculado para  $C_{33}H_{55}O_4Al_3 + \frac{1}{4} CH_2Cl_2$ : C 64,62; H 9,05

Obtenido: C 64,86; H 8,77

$^1H$ -RMN y  $^{13}C\{^1H\}$ -RMN Tabla 7

**Rayos X.** Isomero *cis*; figura 11 pag. 247

### C13 Bis ( $\mu_3$ -2,3,4,5-tetrafluorocatecol)pentametiltrialuminio(III)

$C_{17}H_{15}F_8O_4Al_3$

Peso molecular: 516,23 g/mol

Sólido blanco amarillento

#### Análisis elemental

Calculado: C 39,55; H 2,93

Obtenido: C 39,50; H 2,81

$^1H$ -RMN,  $^{19}F$ -RMN y  $^{13}C\{^1H\}$ -RMN Tabla 7

**I.R.** (Nujol,  $\nu$   $cm^{-1}$ ): 1647; 1206; 1147; 1096; 1012

### 7.2. Preparación de los perfluoropinacولات de metilaluminio

#### C14 Perfluorocatecolato de metilaluminio.

Sobre una disolución de perfluoropinacol (778 mg, 2.3 mmol) en 15 mL de hexano, agitada a 0 °C, se añade, gota a gota, un volumen igual de una disolución de trimetilaluminio (168 mg, 2.3 mmol) en el mismo disolvente. Se continua la agitación durante 4 h a la misma temperatura, y durante este tiempo el color de la mezcla pasa por varias tonalidades (rojo púrpura, amarillo, y finalmente anaranjado). A continuación, la mezcla se deja reposar a 4 °C durante 5 días, al cabo de los cuales se forma un precipitado de color rojo. Éste se separa por filtración, se lava con 2 x 30 mL de hexano y se seca bajo vacío. Rendimiento: 586 mg, 1.9 mmol (83 %).

Fórmula:  $C_{10}H_9AlF_{12}O_2$

Peso molecular: 374.06

**CP MAS  $^1H$  RMN** (293 K, 400 MHz):  $\delta$  -0.57 ppm ( $\Delta\nu_{1/2}$  = 650 Hz)

**CP MAS  $^{13}C\{^1H\}$**  (293 K, 100 MHz):  $\delta$  120.4 ( $\Delta\nu_{1/2}$  = 1000 Hz,  $CF_3$ ), 83.3 ( $\Delta\nu_{1/2}$  = 100 Hz,  $C(CF_3)_2$ ), -19.0 ( $Dn_{1/2}$  = 1000 Hz, Al-Me).

**CP MAS  $^{27}Al$  RMN** (300 K, 104 MHz):  $\delta$  -30.7 ( $\Delta\nu_{1/2}$  = 2600 Hz)

**C34 Perfluoropinacolato de isobutilaluminio.**

Una disolución 1M de triisobutilaluminio en tolueno (1 mL, 1 mmol) se diluye con 15 mL de hexano, y se adiciona lentamente sobre otra de perfluoropinacol (334 mg, 1 mmol) en el mismo volumen de hexano, que se agita a -50 °C. La mezcla se mantiene agitada a la misma temperatura durante 1h, y durante este tiempo adquiere, de forma gradual, una tonalidad rojo púrpura. La disolución se mantiene a -30° C durante dos días, al cabo de los cuales se forma un sólido de color rojo. El sólido se separa por filtración y se seca bajo vacío. Rendimiento, 180 mg, 0.43 mmol (43 %).

Fórmula:  $C_7H_3AlF_{12}O_2$

Peso molecular: 416.14

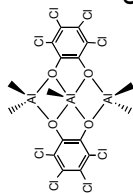
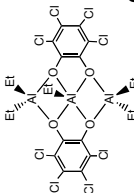
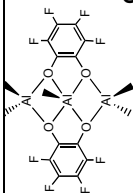
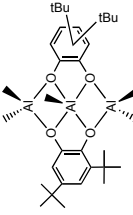
**CP MAS  $^1H$  RMN** (300 K, 400 MHz): señal muy ancha a  $\delta$  0.7 ppm

**CP MAS  $^{19}F$  RMN** (300 K, 376 MHz):  $\delta$  -67.6 ( $\Delta\nu_{1/2}$  = 3500 Hz,  $CF_3$ )

**CP MAS  $^{27}Al$  RMN** (300 K, 104 MHz):  $\delta$  -9.3 ( $\Delta\nu_{1/2}$  = 5500 Hz)



**Tabla 7.** Desplazamientos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **C11**, **C21**, **C13** y **C12**

	RMN $^1\text{H}$		RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$		RMN $^{19}\text{F}$
	R	Diol	R	Diol	
 <p><b>C11</b></p>	$^1\text{H}$ : $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 400MHz $^{13}\text{C}$ : $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 75MHz	-	-10.2 (4C, $\text{AlMe}_2$ ) -12.4 (1C, $\text{AlMe}$ )	142.0 (4C, C-O) 126.4 (4C, C-Cl) 120.4 (4C, C-Cl)	-
 <p><b>C21</b></p>	$^1\text{H}$ : $\text{C}_6\text{D}_6$ ; 300MHz $^{13}\text{C}$ : $\text{C}_6\text{D}_6$ ; 75MHz	-	1.25 (6H, $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ) 0.95 (3H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) 0.67 (6H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) 0.45 (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) 0.20 (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) -0.25 (q, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$	7.7 (1C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Al}$ ) 8.0 (2C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Al}$ ) 8.7 (2C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Al}$ ) -0.1 (1C, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Al}$ ) -1.1 (1C, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Al}$ ) -3.7 (1C, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Al}$ )	-
 <p><b>C13</b></p>	$^1\text{H}$ : $\text{C}_6\text{D}_6$ ; 400MHz $^{13}\text{C}$ : $\text{C}_6\text{D}_6$ ; 75MHz $^{19}\text{F}$ : $\text{C}_6\text{D}_6$ ; 376 MHz	-	-0.15 (s, 6H, $\text{AlMe}_2$ ) -0.30 (s, 3H, $\text{AlMe}$ ) -0.91 (s, 6H, $\text{AlMe}_2$ )	142.0 (4C, CO) 126.4 (4C, CF) 120.4 (4C, CF)	-84.75 (4F) -87.45 (4F)
 <p><b>C12 cis y trans</b></p>	$^1\text{H}$ : $\text{C}_6\text{D}_6$ ; 300MHz $^{13}\text{C}$ : $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 75MHz	<i>Isomero cis</i> 6.98 (s, 2H, CH cat.) 6.74 (s, 2H, CH cat.) 1.43 (s, 18H, $\text{CMe}_3$ ) 1.28 (s, 18H, $\text{CMe}_3$ )  <i>Isomero trans</i> 7.07 (s, 2H, CH cat.) 6.86 (s, 2H, CH cat.) 1.46 (s, 18H, $\text{CMe}_3$ ) 1.31 (s, 18H, $\text{CMe}_3$ )	<i>Isomero cis</i> -2.49 (1C, $\text{Al}^1\text{MeMe}$ ) -7.27 (1C, $\text{Al}^2\text{MeMe}$ ) -9.56 (1C, $\text{AlMe}$ ) -10.54 (1C, $\text{Al}^1\text{MeMe}$ ) -12.72 (s, 3H, $\text{Al}^1\text{MeMe}$ )	<i>Isomero cis</i> 146.0 (2C, CO) 145.6 (2C, CO) 141.0 (2C, $\text{CCMe}_3$ ) 136.1 (2C, $\text{CCMe}_3$ ) 118.0 (2C, CH) 111.0 (2C, CH) 34.9 (2C, $\text{CMe}_3$ ) 34.8 (2C, $\text{CMe}_3$ ) 31.6 (6C, $\text{CMe}_3$ ) 31.0 (6C, $\text{CMe}_3$ )	-

### 7.3. Síntesis de aductos de alquil diolato de aluminio

#### a. Complejos de tetraclorocatecol **C111** y **C112**

A una disolución de  $\text{AlMe}_3$  (3,6mmol) en tolueno (20mL) se añade, gota a gota a  $-80^\circ\text{C}$ , una disolución de tetraclorocatecol (2,4mmol) en  $\text{Et}_2\text{O}$  o THF (20mL). La mezcla se agita durante 30min a ésta temperatura y 1h a temperatura ambiente. A continuación la suspensión blanca se concentra y se enfría a  $-30^\circ\text{C}$  durante 12h, el producto precipita como un sólido microcristalino blanco. Una segunda fracción cristalina se aísla de las aguas madre. Rendimiento 70 - 75%

##### **C111** *Bis ( $\mu_3$ -2,3,4,5-tetraclorocatecol)dimetildialuminio(III)dieter*



Peso molecular: 724,031 g/mol

Sólido blanco

$^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN Tabla 8.

Rayos X. figura 13, pag. 249

##### **C112** *Bis ( $\mu_3$ -2,3,4,5-tetraclorocatecol)dimetildialuminio(III)ditetrahidrofurano*



Peso molecular: 717,98 g/mol

Sólido blanco

$^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN Tabla 8

#### b. Complejos de pefluoropinacol

##### **C141** *Perfluoropinacolmetilaluminio(III)éter*

A una disolución de  $\text{AlMe}_3$  (3mmol) en éter dietílico (5mL) enfriada a  $-80^\circ\text{C}$ , se añade gota a gota una disolución del diol (2mmol) en hexano. La mezcla se agita 1h a ésta temperatura, se deja que alcance la temperatura ambiente, se concentra y la suspensión blanca se enfría a  $-30^\circ\text{C}$  una noche. El producto se aísla como un sólido blanco. Una segunda fracción cristalina se extrae de las aguas madre.



Peso molecular: 448,18 g/mol

Sólido blanco

##### **Análisis elemental**

Calculado: C 29,48; H 2,92

Obtenido: C 29,58; H 2,64

**<sup>1</sup>H-RMN** (400MHz; C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N; 298K): δ 3.21 (q, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz); 0.98 (t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz); -0.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); -0.70 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>19</sup>F-RMN** (376MHz; C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N; 298K): δ 6.49 (s); 6.01 (s)

**Rayos X.** Figura 18 pag. 255

#### **C341 Perfluoropinacol-isobutilaluminio(III)éter**

Este compuesto se obtiene como un sólido blanco siguiendo un procedimiento similar al anterior.

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>AlF<sub>12</sub>O<sub>3</sub>

Peso molecular: 490,26 g/mol

Sólido blanco

##### **Análisis elemental**

Calculado: C 34,30; H 3,91

Obtenido: C 34,28; H 3,81

**<sup>1</sup>H-RMN** (300MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 298K): δ 3.14 (q, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz); 1.89 (m, 1H, CHMe<sub>2</sub>); 1.04 (d, 6H, CHMeMe, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz); 0.58 (t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz); -0,14 (d, 2H, CH<sub>2</sub>CHMeMe, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz)

**Rayos X.** Figura 17 pag. 255

#### **C44 Perfluoropinacolmetilaluminio(III)cloro**

A una disolución de AlMe<sub>3</sub> (3mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5mL) enfriada a -80°C, se añade gota a gota una disolución del diol (2mmol) en hexano (5 mL). Inmediatamente la disolución cambia de color a rojo morado y se agita a esta temperatura 30 min. y se deja que alcance la temperatura ambiente. A esta temperatura el color se intensifica a rojo. La mezcla se enfría a -30°C una noche, aislándose el compuesto en forma de cristales.

C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>AlClF<sub>24</sub>O<sub>4</sub>

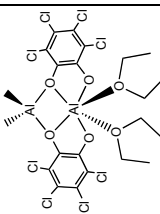
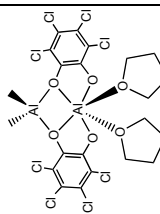
Peso molecular: 728,54 g/mol

Sólido rojo

**<sup>19</sup>F-RMN** (376MHz; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 298K): δ 10.11 (s); 8.33 (s)

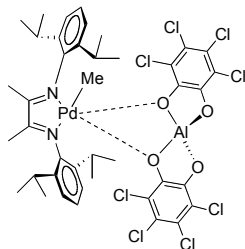
**Rayos X.** Fig. 16; Pag. 253

**Tabla 8.** RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **C111**, **C112**

	RMN $^1\text{H}$	RMN $^{13}\text{C}$		
		R	R	Diol
<div></div> <div>C111</div>	$^1\text{H}$ : 298°K; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 300MHz $^{13}\text{C}$ : 298°K; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 75MHz	3.73 (q, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$ ) 1.26 (t, 12H, $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , $^3J_{\text{HH}} = 7.2\text{ Hz}$ ) -0.49 (s, 6H, AIme).	68.6 (8C, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) 14.6 (8C, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) -9.6 (2C, AIme)	148.4 (2C, C-O) 141.8 (2C, C-O) 126.5 (2C, C-Cl) 120.7 (2C, C-Cl) 119.4 (2C, C-Cl) 117.4 (2C, C-Cl)
<div></div> <div>C112</div>	$^1\text{H}$ : 298°K; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 500MHz $^{13}\text{C}$ : 298°K; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 100MHz	3.16 (s, 8H, $\text{CH}_2$ THF) 1.87 (s, 8H, $\text{CH}_2$ THF) -0.42 (s, 6H, Me)	71.1 (8C, $\text{CH}_2$ ) 25.5 (8C, $\text{CH}_2$ ) -8.1 (2C, Me)	149.4 (2C, C-O) 142.6 (2C, C-O) 125.3 (2C, C-Cl) 119.3 (2C, C-Cl) 119.0 (2C, C-Cl) 116.9 (2C, C-Cl)

## 8. Caracterización de las especies catalíticamente activas

### F1



A una disolución de **B21** (0,5 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5mL) enfriada a  $-30^\circ\text{C}$ , se añade una disolución del complejo de aluminio **C11** (0,5 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL). La disolución se deja volver a la temperatura ambiente. Entorno a los  $10^\circ\text{C}$ , la disolución empieza a coger un tono marrón oscuro que se intensifica a medida que la temperatura sube. Una vez a la temperatura ambiente la disolución se lleva a sequedad, se lava con tolueno (2x10 mL) y se seca a vacío.

$\text{C}_{41}\text{H}_{43}\text{AlCl}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{Pd}$

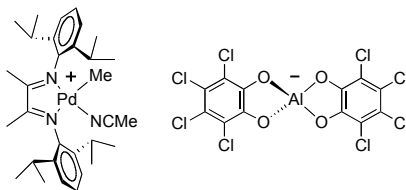
Peso molecular: 1044,82 g/mol

Sólido marrón

**$^1\text{H}$ -RMN** (400MHz;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298K):  $\delta$  7.19 (m, 6H, Ar); 2.77 (h, 2H, CHMeMe); 2.60 (h, 2H, CHMeMe); 2.02 (s, 3H, Me puente); 1.95 (s, 3H, Me puente); 1.11 (d, 12H, CHMeMe,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz); 1.06 (d, 12H, CHMeMe,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz)

**Espectro de Masas** (ESI THF):  $m/z = 1070,1$  [ $(\text{NNPd})_2 + \text{K}$ ]

### F2



- 1) A una disolución de **B21** (0,5 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (5mL) enfriada a  $-30^\circ\text{C}$ , se añade una disolución del complejo de aluminio **C11** (0,5 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL). La disolución se deja volver a la temperatura ambiente. Entorno a los  $10^\circ\text{C}$ , la disolución empieza a coger un tono marrón oscuro que se intensifica a medida que la temperatura sube. Una vez a la temperatura ambiente la disolución se lleva a sequedad, se lava con tolueno (2x10 mL) y se seca a vacío. En este caso solamente la especie catiónica se puede observar en los análisis por espectrometría de masas.
- 2) Una muestra de **F1** se diluye bajo atmósfera de nitrógeno y se agita manualmente en  $\text{CH}_3\text{CN}$  para análisis por espectrometría de masas o en  $\text{CD}_3\text{CN}$  para RMN de protón.

Parte aniónica:  $\text{C}_{12}\text{AlCl}_8\text{O}_4$

Masa exacta: 518,71

Peso molecular: 518,73 g/mol

Parte catiónica:  $C_{31}H_{46}N_3Pd$

Masa exacta: 566,27

Peso molecular: 567,14 g/mol

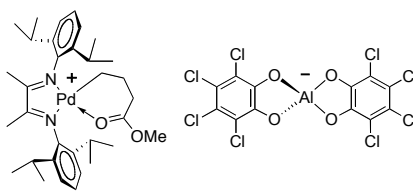
Sólido marrón

$^1H$ -RMN (400MHz;  $CD_3CN$ ; 298K):  $\delta$  7.3 (m, 6H, Ar); 2.83 (2x h, 2H, *CHMeMe*); 2.20 (s, 6H, Me puente); 1.78 (s, 3H, *NCMe*); 1.35, 1.31, 1.20, 1.17 (cada uno d, 6H, *CHMeMe*); 0.45 (s, 3H, PdMe)

**Espectro de Masas** (ESI): producto de la reacción 1. (ESI en THF): parte catiónica  $m/z = 566,27$   $[NNPdMe(NCMe)]^+$

Producto de la dilución de **F1** en  $CH_3CN$  (ESI en  $CH_3CN$ ): parte catiónica  $m/z = 566,27$   $[NNPdMe(NCMe)]^+$ ; parte aniónica  $m/z = 518,71$   $[Al(CatCl_4)_2]^-$

### F3



A una disolución de **B21** (0,5 mmol) en  $CH_2Cl_2$  (5mL) enfriada a  $-30^\circ C$ , se añade una disolución del complejo de aluminio **C11** (0,5 mmol) en  $CH_2Cl_2$  (5 mL) y acrilato de metilo (0,5 mmol). La disolución se deja volver a la temperatura ambiente. Entorno a los  $10^\circ C$ , la disolución empieza a coger un tono marrón oscuro que se intensifica a medida que la temperatura sube. Una vez a la temperatura ambiente la disolución se lleva a sequedad, se lava con tolueno (2x10 mL) y se seca a vacío.

Parte aniónica:  $C_{12}AlCl_8O_4$

Masa exacta: 518,71

Peso molecular: 518,73 g/mol

Parte catiónica:  $C_{33}H_{49}N_2O_2Pd$

Masa exacta: 611,28

Peso molecular: 612,17 g/mol

Sólido marrón

$^1H$ -RMN (400MHz;  $CD_2Cl_2$ ; 298K):  $\delta$  7.14 (m, 6H, Ar); 3.01 (s, 3H, OMe); 2.90 (h, 4H, *CHMeMe*); 2.39 (t, 2H,  $CH_2CO$ ); 2.20 (s, 3H, Me puente); 2.18 (s, 3H, Me puente); 1.42 (t, 2H,  $PdCH_2$ ); 1.35, 1.28, 1.23, 1.20 (cada uno d, 6H, *CHMeMe*,  $^3J_{HH} = 6.9$  Hz); 0.64 (t, 2H,  $PdCH_2CH_2CH_2CO$ )

**Espectro de Masas** (ESI THF):  $m/z =$  parte catiónica  $m/z = 1070,1$   $[(NNPd)_2 + K]$ ;  $m/z = 611,3$   $[NNPd(CH_2CH_2CH_2COOMe)]^+$ ; parte aniónica  $m/z = 518,71$   $[Al(CatCl_4)_2]^-$

(ESI en  $CH_3CN$ ): parte catiónica  $m/z = m/z = 611,3$   $[NNPd(CH_2CH_2CH_2COOMe)]^+$ ; 566,27

$[NNPdMe(NCMe)]^+$ ; parte aniónica  $m/z = 518,71$   $[Al(CatCl_4)_2]^-$

## 9. Protocolo de las reacciones de polimerización

Las reacciones de polimerización en esa sección se llevaron a cabo siguiendo un protocolo idéntico al presentado anteriormente (Véase Capítulo II, *Parte experimental*), cambiaron únicamente las condiciones de temperatura, presión, la cantidad de reactivos y de disolvente (típicamente 50 mL de tolueno) como indicado en el apartado de resultados.

## V. Bibliografía

- [1] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1391
- [2] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2066.
- [3] a) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **1980**, *18*, 99; b) H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1980**, *19*, 390.
- [4] A. R. Barron, en *Metallocene Based Polyolefins* (Eds.: J. Scheir, W. Kaminsky), Wiley, New York, **2000**.
- [5] a) C. J. Harlan, M. R. Mason, A. R. Barron, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2957; b) M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bots, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 4971.
- [6] D. E. Bibushkin, N. V. Semikolenova, V. N. vanchenko, A. N. Sobolev, L. Zakharov, E. P. Talsi, *Macrom. Chem. and Phys.*, **1997**, *198*, 5845.
- [7] a) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 283 ; b) W. Kaminsky, J. Scheirs, *Metallocene-Based Polyolefins, Preparation, Properties and Technology, Vol. 1*, J. Wiley & Sons, Chichester, **2000**.
- [8] H. Sinn, W. Kaminsky, H. Hoker, *Alumoxanes*, Huthig & Wepf, Heidelberg, **1995**.
- [9] R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willett, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 7410.
- [10] M. Bochmann, A. J. Jagger, J. C. Nicholls, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1990**, *29*, 780.
- [11] a) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 10015; b) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 3623.
- [12] a) J. A. Ewen, M. J. Elder, Eur. Patent Appl.: 0,427,697, **1991**; b) J. A. Ewen, M. J. Elder, U.S. Pat.: 5,561,092, **1996**,
- [13] H. W. Turner, Eur. Pat. Applic.: 277004, **1988**, E. Patent,
- [14] M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 3982.
- [15] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics*, **1992**, *11*, 3920
- [16] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1169.
- [17] M. V. Metz, Y. Sun, L. S. Charlotte, T. J. Marks, *Organometallics*, **2002**, *21*, 3691.
- [18] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6414.
- [19] L. S. Boffa, B. M. Novak, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1479
- [20] a) R. Baur, D. Camel, H. Chung, W. Keim, H. Van Zwet, US 3.637.636, **1972**, Shell, (USA); b) R. Baur, H. Chung, P. W. Glockner, W. Keim, H. Van Zwet, US 3.635.937, **1972**, Shell, (USA); c) M. Peuckert, W. Keim, *Organometallics*, **1983**, *2*, 594.
- [21] a) C. Wang, S. Friedrich, T. R. Younkin, R. T. Li, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, M. W. Day, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3149; b) T. R. Younkin, E. F. Connor, J. I. Henderson, S. K. Friedrich, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, *Science*, **2000**, *287*, 460; c) Connor, Grubbs, *J. Polym. Chem.*, **2002**, *40*, 2842.
- [22] a) Y. Chen, G. Wu, G. C. Bazan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 1108; b) B. Y. Lee, G. C. Bazan, J. Vela, Z. J. A. Komon, X. Bu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5352 ; c) B. Y. Lee, X. Bu, G. C. Bazan, *Organometallics*, **2001**, *20*, 5425; d) Y. H. Kim, T. H. Kim, B. Y. Lee, D.



- Woodmansee, X. Bu, G. C. Bazan, *Organometallics*, **2002**, *21*, 3082; e) R. S. Rojas, J. C. Wasilke, G. Wu, J. W. Ziller, G. C. Bazan, *Organometallics*, **2005**, *24*, 5644.
- [23] a) D. N. Schulz, S. Datta, R. M. Waymouth, en *Functional Polymers Modern Synthetic Methods and Novel Structures Vol. 704(Functional Polymers) ACS Symposium Series* (Eds.: A. O. Patil, D. N. Schulz, B. M. Novak), Oxford University Press, **1998**, pp. 38; b) M. Galimberti, U. Giannini, E. Albizzati, S. Caldari, L. Abis, *J. Mol. Catal. A*, **1995**, *101*, 1; c) U. M. Stehling, K. M. Stein, M. R. Kesti, R. M. Waymouth, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 2019; d) A. R. Padwa, *Progress in Polymer Science*, **1989**, *14*, 811.
- [24] a) A. M. R. Galletti, C. Carlini, S. Giaiacopi, M. Martinelli, G. Sbrana, *J. Polym. Sci. Part A*, **2007**, *45*, 1134; b) C. Carlini, M. Martinelli, A. Maria, R. Galletti, G. Sbrana, *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, *203*, 1606; c) V. C. Gibson, A. Tomov, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 2261; d) C. Carlini, V. D. Luise, M. Martinelli, A. Maria, R. Galletti, G. Sbrana, *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, **2006**, *44*, 620; e) W. Keim, S. Killat, C. F. Nobile, G. P. Suranna, U. Englert, R. Wang, S. Mecking, D. L. Schroder, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *662*, 150; f) X.-F. Li, Y.-G. Li, Y.-S. Li, Y.-X. Chen, N.-H. Hu, *Organometallics*, **2005**, *24*, 2502; g) X. He, Y. Yao, Xiang Luo, J. Zhang, Y. Liu, L. Zhang, Q. Wu, *Organometallics*, **2003**, *22*, 4952; h) P. M. Castro, M. P. Lankinen, M. Leskela, T. Repo, *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, *206*, 1090
- [25] R. Po, L. Fiocca, N. Cardì, F. Simone, M. A. Cardaci, S. Spera, M. Salvalaggio, *Polymer Bulletin*, **2006**, *56*, 101.
- [26] a) R. Fulton, A. W. Holland, D. J. Fox, R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, *35*, 44; b) H. E. Bryndza, W. Tam, *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 1163.
- [27] C. A. Murillo, M. Bochmann, en *Advanced Inorganic Chemistry*, 6 ed. (Eds.: F. A. Cotton, G. Wilkinson), J. Wiley & Sons, New York, **1999**, p. p 187.
- [28] a) J. Cámpora, M. A. Naz, P. Palma, E. Álvarez, M. L. Reyes, *Organometallics*, **2005**, *24*, 4878; b) J. Cámpora, M. M. Conejo, K. Mereiter, P. Palma, C. Pérez, M. L. Reyes, C. J. Ruiz, *Organomet. Chem.*, **2003**, *683*, 220.
- [29] J. Cámpora, E. Carmona, J. A. López, P. Palma, C. Ruiz, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4116.
- [30] P. Atkins, J. De Paula, *Physical Chemistry*, 8 ed., W. H. Freeman, **2006**.
- [31] T. B. Karpishin, M. S. Gebhard, E. I. Solomon, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 2977
- [32] D. J. Tempel, L. K. Johnson, R. L. Huff, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 6686.
- [33] E. K. Cope-Eatough, F. S. Mair, R. G. Pritchard, J. E. Warren, R. J. Woods, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 1447.
- [34] J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics*, **1997**, *16*, 1514.
- [35] C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *216-217*, 99.
- [36] P. Zanella, M. Corsini, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 2000.

- [37] a) D. N. Hendrickson, C. G. Pierpont, *Topics Curr. Chem.*, **2004**, 234, 63 ; b) C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 415, 219 ; c) C. G. Pierpont, C. W. Lange, *Prog. Inorg. Chem.*, **1994**, 41, 331; d) C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.*, **1981**, 38, 45.
- [38] D. Herebian, E. Bothe, F. Neese, T. Weyhermuller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 9116.
- [39] C. W. Lange, C. G. Pierpont, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 263, 219.
- [40] G. A. Fox, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 3718.
- [41] C. Bruckner, D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 6759.
- [42] a) O. Carugo, K. DjinFvic, M. Rizzi, C. B. Castellani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 1551; b) O. Carugo, C. B. Castellani, K. DjinFvic, M. Rizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 837.
- [43] a) M. Allan, C. J. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 5343; b) Cripps, Willis, *Can. J. Chem.*, **1975**, 53, 809.
- [44] M.C.Biagini, M.Ferrari, M.Lanfranchi, L.Marchio, M.A.Pellinghelli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 1575.
- [45] J. Cámpora, J. A. López, P. Palma, D. d. Rio, E. Carmona, P. Valerga, C. Graiff, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4116.
- [46] D.Benito-Garagorri, K.Kirchner, K.Mereiter, estructura CYOCD04, Cambridge Structural Database, comunicación personal
- [47] En la numeración de los compuestos de esta sección, la letra inicial define el metal (C = Al), el segundo dígito se refiere al grupo alquilo y el tercero al ligando diolato
- [48] W. Ziemkowska, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 2176.
- [49] W. Ziemkowska, *Main Group Metal Chemistry*, **2000**, 23, 337.
- [50] a) B.-T. Ko, Y.-C. Chao, C.-C. Lin, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1463; b) C.-H. Lin, L.-F. Yan, F.-C. Wang, Y.-L. Sun, C.-C. Lin, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 587, 151; c) W. Ziemkowska, A. Kubiak, S. Kucharski, R. Wozniak, R. Anulewicz-Ostrowska, *Polyhedron*, **2007**, 26, 1436.
- [51] W. Ziemkowska, A. Sawicki, *Main Group Metal Chemistry*, **2001**, 24, 111.
- [52] a) W. Ziemkowska, S. Kucharski, A. Kolodziej, R. Anulewicz-Ostrowska, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 2939; b) C. N. McMahon, L. B. Alemany, R. L. Callender, S. G. Bott, A. R. Barron, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 3181.
- [53] a) J. Mason, *Multinuclear NMR* Plenum Press, New York, **1987**; b) L. B. Alemany, G. W. Kirker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 6158.
- [54] a) F. Zhu, W. Xu, X. Liu, S. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 84, 1123; b) K. R. Kumar, S. Sivaram, *Macrom. Chem. and Phys.*, **2000**, 201, 1513.
- [55] a) B. L. Small, M. Brookhart, *Macromolecules* **1999**, 32, 2120; b) G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Strömberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 8728.
- [56] a) B. S. Williams, M. D. Leatherman, S. W. Peter, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 5132 ; b) L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 267.
- [57] S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 888.
- [58] T. Arai, H. Sasai, K. Aoe, K. Okamura, M. Shibasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, 35, 104.